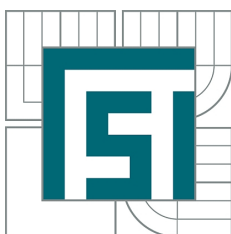


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

# ZLEPŠOVÁNÍ LIMITŮ DETEKCE SPEKTROSKOPIE LASEREM INDUKOVANÉHO PLAZMATU (LIBS) POMOCÍ APLIKACE NANOČÁSTIC

ENHANCEMENT OF DETECTION LIMITS IN LASER-INDUCED BREAKDOWN  
SPECTROSCOPY (LIBS) USING NANOPARTICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

ERIK KÉPEŠ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. LUCIA SLÁDKOVÁ



## Abstrakt

Bakalárska práca popisuje možnosti zlepšovania detekčných limitov metódy spektroskopie laserom indukovanej plazmy (LIBS). Zhŕňa modifikácie klasickej aparatury, ktoré využívajú metódy double-pulsed LIBS (DPLIBS), Townsend effect plasma spectroscopy (TEPS), resonance enhanced LIBS (RELIBS), spark discharge LIBS (SDLIBS), flame-enhanced LIBS (FELIBS) ako aj nové postupy pri príprave vzoriek, ktoré používa metóda nanoparticle enhanced LIBS (NELIBS). Popisuje mechanizmy, ktoré využívajú jednotlivé metódy k zníženiu detekčných limitů a obsahuje prehľad dosiahnutých zlepšení oproti klasickej metóde LIBS. Podrobnejšie sa zaoberá metódou nanoparticle enhanced LIBS a experimentálne overuje a skúma vplyv nanočastíc rôznych typov a veľkostí na intenzitu emisného spektra metódy LIBS.

## Summary

This bachelor's thesis describes the options of enhancing the detection limits of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). It summarizes different modifications of the classical LIBS apparatus, which are used by methods double-pulsed LIBS (DPLIBS), Townsend effect plasma spectroscopy (TEPS), resonance enhanced LIBS (RELIBS), spark discharge LIBS (SDLIBS), flame-enhanced LIBS (FELIBS), and new ways of sample preparation, such as are used in the method nanoparticle enhanced LIBS (NELIBS). It briefly describes the mechanisms, which are used by each method to reduce the detection limits and it contains an overview of obtained enhancements against the classical method LIBS. It deals with the method nanoparticle enhanced LIBS in more detail and experimentally verifies and studies the effects of nanoparticles of different types and sizes on the emission spectrum of the method LIBS.

## Kľúčové slová

spektroskopia laserom indukovanej plazmy, LIBS, zlepšovanie limitov detekcie, strieborné nanočastice, zlaté nanočastice

## Keywords

laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS, enhancement of detection limits, silver nanoparticles, gold nanoparticles

KÉPEŠ, E. *Zlepšování limitů detekce spektroskopie laserem indukovaného plazmatu (LIBS) pomocí aplikace nanočástic*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 41 s. Vedoucí bakalářské práce: Ing. Lucia Sládková.





Prehlasujem, že túto bakalársku prácu som vypracoval samostatne pod vedením Ing. Lucie Sládkovej a že každá použitá literatúra je uvedená v zozname použitých zdrojov.

Erik Képeš



Touto cestou by som chcel poďakovať vedúcej mojej bakalárskej práce Ing. Lucii Sládkovej za odborné vedenie a konzultácie. Ďalej Ing. Lukášovi Břínkovi, Ing. Janovi Novotnému, Ph.D. a Ing. Davidovi Prochazkovi z Ústavu fyzikálneho inžinierstva za užitočné praktické rady. Za zlaté nanočastice, ktoré boli použité v experimentoch ďakujem Prof. Ing. Renému Kizkovi, Ph.D. a Doc. RNDr. Pavlovi Kopelovi, Ph.D. z Laboratória metalomiky a nanotechnológií a Mgr. Marii Konečnej, Ph.D. z Laboratória klinickej biochémie, hematológie a imunológie Mendelovej univerzity.

Erik Képeš



# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>3</b>
<b>1 Historický vývoj</b>	<b>5</b>
<b>2 Základy metódy LIBS</b>	<b>7</b>
2.1 Charakteristika plazmy . . . . .	7
2.1.1 Elektrónová hustota plazmy . . . . .	8
2.1.2 Teplota plazmy . . . . .	9
<b>3 Rešeršná časť</b>	<b>11</b>
3.1 Double-pulsed LIBS - DPLIBS . . . . .	11
3.2 Townsend effect plasma spectroscopy - TEPS . . . . .	12
3.3 Resonance enhanced LIBS - RELIBS . . . . .	14
3.4 Spark-discharge LIBS - SDLIBS . . . . .	15
3.5 Flame-enhanced LIBS - FELIBS . . . . .	16
3.6 Nanoparticle enhanced LIBS - NELIBS . . . . .	17
3.6.1 Nanočastice . . . . .	17
3.6.2 Publikované výsledky metódy . . . . .	18
3.7 Prehľad metód . . . . .	19
<b>4 Experimentálna časť</b>	<b>21</b>
4.1 Voľba vzoriek . . . . .	21
4.2 Príprava vzoriek . . . . .	21
4.3 Inštrumentácia . . . . .	24
4.3.1 Tvorba plazmy . . . . .	24
4.3.2 Záznam emisného spektra . . . . .	25
4.4 Optimalizácia parametrov merania . . . . .	26
4.5 Výsledky meraní a diskusia . . . . .	26
4.5.1 Vplyv nanočastíc na emisné spektrum . . . . .	27
4.5.2 Porovnanie vplyvu zlatých a strieborných nanočastíc na emisné spektrum . . . . .	29
4.5.3 Vplyv veľkosti nanočastíc na emisné spektrum . . . . .	31
<b>Záver</b>	<b>35</b>
<b>Literatúra</b>	<b>37</b>
<b>Zoznam príloh</b>	<b>41</b>



# Úvod

Analýza materiálov je nevyhnutnou súčasťou mnohých vied, ako je fyzika, chémia, astronómia, medicína, biológia, geológia, ale má využitie aj v inžinierskych oboroch. Väčšinou ide o identifikáciu chemických prvkov v skúmanom materiáli. To umožňuje v súčasnej dobe veľa metód, napríklad elektrónová difrakcia, skenovacie sondové mikroskopické metódy a mnoho spektroskopických metód. Jednou z týchto metód je spektroskopia laserom indukovanej plazmy (LIBS).

Na určenie chemického zloženia využíva metóda LIBS žiarenie plazmy vytvorenej z povrchu skúmaného materiálu. Plazma vzniká pri dopade krátkého laserového pulzu (bežná dĺžka pulzu je v jednotkách ns) na povrch vzorky. Najbežnejším zdrojom tohto laserového pulzu je pevnolátkový pulzný laser, ktorý s použitím Q-spínača môže dosiahnuť výkon v rádoch GW. Metóda LIBS umožňuje:

- analýzu vzoriek bez ich rozsiahlej prípravy
- analýzu vodivých i nevodivých materiálov, plynov, kvapalín a tuhých látok
- rýchlu analýzu, tj. poskytuje výsledky v reálnom čase
- nízku deštrukciu skúmaného materiálu
- mobilitu zostavy a analýzu zo vzdialenosti jednotiek až desiatok metrov

Metóda LIBS je teda ideálnou voľbou vo väčšine priemyselných aplikácií, keď laboratórne podmienky nie sú dokonale dosiahnuteľné a sú potrebné rýchle výsledky s minimálnou prípravou vzoriek.

So zvyšujúcim sa požiadavkami vedy a výskumu je nevyhnutné neustále vylepšovať existujúce spektroskopické metódy. Cieľom bakalárskej práce je preto zhrnúť možnosti zlepšenia detekčných limit spektroskopie laserom indukovanej plazmy (ktoré sú všeobecne v rádoch  $10 - 10^2$  ppm). Vzhľadom na rozširujúcu sa oblasť aplikácií nanočastíc je ďalším cieľom práce skúmať možnosť použitia nanočastíc pri analýze metódou LIBS. Pri pozorovanom kladnom vplyve nanočastíc na detekčné limity metódy LIBS sú následné preskúmané rozdiely vplyvu nanočastíc rôznych typov a veľkostí na intenzitu emisného spektra.





# 1 Historický vývoj

Počiatky spektroskopie siahajú až do 19. storočia, kedy Fraunhofer, nemecký optik, prvýkrát pozoroval spektrum slnečného svetla. Jeho pozorovania boli vysvetlené vývojom atómovej teórie. Zistilo sa, že emisné (resp. absorpčné) spektrum je unikátne pre každú látku. Slúži teda ako "odtlačok prsta" pri identifikácii látok. Emisné spektrum chemickej látky je spektrum elektromagnetického žiarenia, ktoré je emitované pri prechode elektrónov v látke z vyšších energiových stavov na nižšie. Energia emitovaného fotónu odpovedá rozdielu energií dvoch stavov.

Najpoužívanejším zdrojom plazmy v spektrochémii sa stal elektródový výboj a neskôr indukčne viazaná plazma (ICP). Elektródový výboj vzniká v dôsledku silného elektrického poľa, ktoré vytvára vysoké napätie na dvoch elektródach. Zdrojom energie pri ICP je magnetické pole vytvorené cievkou. Hlavnou prednosťou ICP je vyššia teplota (6000 - 10000 K) a elektrónová hustota ( $10^{15}$  elektrónov na  $\text{cm}^3$ ) vzniknutej plazmy.

Vynálezom lasera Theodorom H. Maimanom v 60-tych rokoch spektrochemici získali nový možný zdroj plazmy. Prvá zmienka o laserom indukovanej plazme je z roku 1962 [1]. V počiatkoch bol laser využívaný najmä pre odparenie malého množstva vzorky pre iné zdroje plazmy, ako napr. ICP. V roku 1964 bola pozorovaná prvá laserom indukovaná plazma (LIP) v plyne [2]. Naznačilo to možnú analýzu plynov a aerosólov metódou spektroskopie laserom indukovanej plazmy (laser-induced breakdown spectroscopy - LIBS). Daná možnosť bola skúmaná rozsiahlejšie v roku 1966, kedy boli študované laserom indukované výboje vo vzduchu [3].

Pre stanovenie spoľahlivosti LIBS bol v rokoch 1968 - 1970 skúmaný vplyv usporiadania atómov vo vzorke na intenzitu spektrálnych čiar [4, 5, 6].

Na prelome 70-tych rokov boli porovnané analytické výsledky medzi Q-switched (laser s Q-spínačom) a klasickými laserami pri analýze ocele. Q-spínač umožňuje tvorbu laserových pulzov s vysokým výkonom (v rádoch GW). Q-spínanie je realizované atenuátorom, prvkom, ktorý zvyšuje straty rezonátora lasera. V dôsledku toho nedochádza k lasingu počas dopovania aktívneho média. Lasing je proces, na ktorom je postavená funkčnosť lasera, teda stimulovaná emisia fotónov.

S cieľom rozšírenia možností LIBS, boli skúmané biologické vzorky kontaminované kovmi [7]. Pritom bol popísaný vplyv matričných efektov ľudských orgánov. Vykonané analýzy poskytli aj údaje o detekčných limitách kovov v biologických vzorkách.

V roku 1978 bola prvýkrát vykonaná úspešná spektrochemická analýza aerosólov, čo podporilo predpovede z roku 1964 [8].

V 80-tych rokoch sa vedci snažili rozšíriť a vylepšiť možnosti metódy LIBS. V roku 1980 bola LIBS použitá pre diagnostiku korózie nukleárnych reaktorov [10]. V roku 1982 boli prvýkrát využité akustické vlastnosti LIP [9]. O rok neskôr boli skúmané vzorky kvapalín a nebezpečných aerosólov [11]. Od roku 1988 boli publikované pokusy o vylepšenie intenzít využitím externého magnetického a elektrického poľa. Bohužiaľ, ale bez významného úspechu [26].

Vývoj optických vlákien v 90-tych rokoch umožnil vyvinutie prenosnej LIBS aparatury, tzv. remote LIBS, ktorá bola použitá pre monitorovanie nečistôt povrchov [12]. Ide o LIBS aparaturu veľkosti bežného kufru, v ktorej laserový pulz i svetlo plazmy je prenášané optickým vláknom. Navyše bola demonštrovaná aj stand-off LIBS pre vesmírne aplikácie. Stand-off aparatura umožňuje analýzu vzorky zo vzdialenosti viacerých (jednotiek až desiatok) metrov. Na rozdiel od metódy remote LIBS, kde prenos laserového pulzu k vzorke je realizovaný optickým vláknom, prenosovým médiom pulzu stand-off metódy je okolitý plyn. V dôsledku toho umožňuje analyzovať objekt na väčšiu vzdialenosť.

Rozširovanie možných aplikácií sa nezastavilo ani v 90-tych rokoch. V roku 1997 bola pomocou dual-pulse LIBS vykonaná analýza tuhej látky pod vodou [13]. Pri dual-pulse LIBS sú vystrelené dva pulzy z jedného lasera. K tomu sú využité dva pulzné generátory. V tom istom roku bola LIBS využitá k analýze umeleckých diel [14]. V roku 1999 sa rozšírila množina biologických aplikácií, keď boli skúmané stopy kovov v zuboch [15].

V roku 2000 sa objavili prvé komerčné LIBS prístroje pre analýzu uhlia. V tom istom roku sa konala prvá medzinárodná konferencia o LIBS v Pise, v Taliansku. V roku 2004 bola LIBS schválená pre misiu na Mars [26]. V súčasnosti sa LIBS aparatura na Mars Roveri využíva k analýze pôdy na Marse.

## 2 Základy metódy LIBS

Spektroskopia laserom indukovanej plazmy (laser-induced breakdown spectroscopy - LIBS) je pomerne mladá spektroskopická metóda založená na laserom vytvorenej plazme (podrobnejší popis v sekcii 4.3). V posledných desaťročiach LIBS poskytuje možnosť spoľahlivej kvalitatívnej in-situ analýzy chemického zloženia pevných látok, kvapalín a plynov.

Najdôležitejšou prednosťou LIBS je jej rýchlosť. LIBS umožňuje analýzu veľkého počtu vzoriek s minimálnou prípravou za krátky čas. Pre niektoré aplikácie sú síce vhodnejšie iné spektroskopické techniky (napríklad Ramanová spektroskopia s limitou detekcie v rádoch ppt [25]), avšak každá z nich vyžaduje rozsiahle prípravy vzorky. Niektoré metódy sú limitované typom skúmaného materiálu. Metódou LIBS sme schopní skúmať vodivé i nevodivé materiály, kvapaliny i aerosóly. Kvôli rýchlej odozve a relatívnej jednoduchosti obsluhy, LIBS je vhodná pre priemyselné využitie (napr. kontrola zloženia kovov pri výrobe) a kontrolu životného prostredia.

Hlavnou limitou metódy sú jej relatívne nízke kvantitatívne schopnosti. Príčinou toho sú:

- matričné efekty
- citlivosť v rádoch  $10 - 10^2$  ppm
- samo-absorpcia plazmy

Metódy, ktoré boli navrhnuté k potlačeniu zmienených limit sa zameriavajú najmä na zvyšovanie citlivosti. Limitovaná citlivosť je dôsledkom charakteru brzdného žiarenia, čo znižuje pomer signálu k šumu (signal to noise ratio - SNR).

Brzdé žiarenie vzniká v dôsledku interakcie elektrónov a iónov. Spomalené častice strácajú časť svojej kinetickej energie vo forme vyžiareného fotónu. Energia, a s tým vlnová dĺžka, týchto fotónov nie je viazaná, a tak vzniká kontinuálne žiarenie.

Kvantitatívnu analýzu metódou LIBS umožňuje znalosť kalibračnej krivky. Kalibračná krivka je výsledkom analýzy vzoriek so známou koncentráciou daných prvkov. Limitou kalibračných kriviek je výrazný vplyv rôznych parametrov na výsledný signál. To znamená, že pri analýze je nutné zaistiť podmienky, pri ktorých boli vytvorené kalibračné krivky. K zmieneným parametrom patrí stabilita energie laserového pulzu, vlastnosti detektoru, použitá fokačná a zberná optika, matričné efekty a chemické zloženie skúmaného materiálu. Zaistenie opakovateľnosti týchto parametrov nie je vždy triviálne.

### 2.1 Charakteristika plazmy

Keďže metóda LIBS je založená na plazme, je nevyhnutné, aby sme dokázali opísať vytvorenú plazmu. Laserom indukovaná plazma je najčastejšie charakterizovaná jej teplotou a elektrónovou hustotou. Typická hodnota elektrónovej hustoty laserom indukovanej plazmy je rádovo  $10^{16}$  až  $10^{17}$  elektrónov na  $\text{cm}^3$ . Teplota sa laserom indukovanej plazmy pohybuje medzi 6000 - 15000 K. Ďalší, podrobnejší, popis plazmy poskytujú parametre ako pomer iónov k neutrálnym atómom, emisivita, samo-absorpcia, relaxačná doba, atď. [27].

Spomínané parametre, prípadne ich určenie, sú úzko viazané na termodynamickú rovnováhu. Úplná termodynamická rovnováha je dosiahnutá zriedka. Preto v prípade laserom

## 2.1. CHARAKTERISTIKA PLAZMY

indukovanej plazmy sa používa aproximácia, tzv. lokálna termodynamická rovnováha (local thermodynamic equilibrium - LTE). Pri LTE je postačujúce, aby došlo k rovnováhe v malých častiach plazmy. Prítomnosť LTE nutne vyžaduje platnosť niekoľkých podmienok.

Najdôležitejšou podmienkou je Maxwelllovo-Boltzmannovo rozdelenie energie elektrónov. K platnosti predošlej podmienky, stredná voľná dráha elektrónov musí byť nutne menšia, ako de Broglieho vlnová dĺžka, tj.:

$$n_e \ll \lambda^{-3} = \left( \frac{2\pi k m T_e}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.1)$$

kde  $n_e$  je hustota elektrónov,  $\lambda$  je de Broglieho vlnová dĺžka,  $k$  - Boltzmannova konštanta,  $m$  - hmotnosť elektrónu,  $T_e$  - teplota elektrónov a  $h$  - Planckova konštanta. Daný vzťah udáva kritickú hodnotu elektrónovej hustoty, pri ktorej je LTE prítomná. V laserom indukovanej plazme je hustota elektrónov v rádoch  $10^{21}$  elektrónov na  $\text{cm}^3$ .

V prítomnosti LTE je možné určiť elektrónovú hustotu  $n_e$  i teplotu  $T_e$  bez potreby sondy. Využíva sa k tomu Starkov jav, t.j. Starkovo rozšírenie spektrálnych čiar. Keďže plazma je vysoko ionizovaný plyn, je plná nabitých častíc, ktoré vytvárajú elektrické polia. Starkov jav je rozštiepenie energiových hladín v dôsledku pôsobenia týchto elektrických polí. Prechody na týchto rozštiepených hladinách vykazujú malú, ale detekovateľnú zmenu vlnovej dĺžky emitovaných fotónov. Detekciou týchto fotónov dostaneme rozšírenú emisnú čiaru. Okrem Starkovho rozšírenia je prítomné aj Dopplerovo a prírodné rozšírenie čiar. Dopplerovo rozšírenie spektrálnych čiar je dôsledkom Dopplerovho efektu a prírodné rozšírenie vyplýva z Heisenbergovej relácie neurčitosti. Tieto dva efekty majú zanedbateľný vplyv na výslednú šírku spektrálnych čiar [26].

### 2.1.1 Elektrónová hustota plazmy

Pri výpočte elektrónovej hustoty sa najčastejšie sledujú emisné čiary vodíka. Emitujúci vodík môže byť súčasťou skúmanej vzorky alebo okolitej atmosféry. Najintenzívnejšou vodíkovou čiarou je  $H_\alpha = 656,285 \text{ nm}$ , ktorá však často vykazuje samo-absorpciu. Táto čiara je vhodná pre výpočet elektrónovej hustoty v prípade, keď dosahuje vyššie hodnoty ako  $\sim 10^{16}$  elektrónov na  $\text{cm}^3$ . Menej intenzívna čiara  $H_\beta = 486,166 \text{ nm}$  je ťažšie detekovateľná, ale dáva presnejšie výsledky. Pri vysokej hustote je však príliš rozšírená a prekrýva sa s čiarami  $H_\delta = 410,174 \text{ nm}$  a  $H_\gamma = 434,047 \text{ nm}$  a je teda nepoužiteľná [27]. Keďže vodík má jeden elektrón, platí preňho lineárny Starkov jav, pri ktorom elektrónovú hustotu popisuje vzťah:

$$n_e = \left( \frac{\Delta\lambda_{Stark} \cdot 10^9}{2,5\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \quad (2.2)$$

kde  $\Delta\lambda_{Stark}$  je pološírka spektrálnej čiar (full width at half maximum - FWHM) a  $\alpha_{1/2}$  - parameter rozšírenia vodíku je tabuľková hodnota. Pre atómy, ktoré majú viac ako jeden elektrón neplatí lineárny, ale kvadratický Starkov jav. V tomto prípade medzi FWHM spektrálnej čiar  $\Delta\lambda_{width}$ , teplotou  $T$  a elektrónovou hustotou  $n_e$  platí vzťah:

$$\Delta\lambda_{width} = w \left( \frac{n_e}{10^{16}} \right) [1 + 1,75 \cdot 10^{-4} (n_e)^{1/4} \alpha (1 - 0,068 n_e^{1/6} T^{-1/2})] \quad (2.3)$$

kde  $w$  je parameter elektrónového pôsobenia (electron impact parameter) a  $\alpha$  je parameter iónového rozšírenia (ion broadening parameter),  $w$  a  $\alpha$  sú tabuľkové hodnoty.

### 2.1.2 Teplota plazmy

Bežne používanou metódou určenia teploty plazmy je Boltzmannova závislosť [28]:

$$\ln \left( \frac{\epsilon^i \lambda^i}{A_{ul}^i g_u^i} \right) = -\frac{E_u^i}{k_B T} + \ln \left( \frac{h \cdot c \cdot p / Q(T)}{4\pi k_B T} \right) \quad (2.4)$$

kde index  $i$  značí rozličné spektrálne čiary,  $\epsilon$  je emisný koeficient,  $A_{ul}$  je Einsteinov koeficient,  $g_u$  je štatistická váha excitovaného stavu s excitačnou energiou  $E_u$ ,  $k_B$  je Boltzmannova konštanta,  $c$  je rýchlosť svetla vo vákuu,  $T$  je teplota plazmy,  $p$  je tlak,  $h$  je Planckova konštanta a  $Q(T)$  je štatistická suma. Teplotu plazmy potom udáva smernica lineárneho fitu:

$$y = mE_u^i + y_0$$



## 3 Rešeršná časť

Na zníženie detekčných limít existujú dva prístupy:

- bez zmeny aparatury
- so zmenou aparatury

Možnosť zlepšenia signálu LIBS bez zmeny aparatury poskytuje použitie kratších laserových pulzov. Ich prednosťou je nižšia absorpcia energie pulzu na povrchu plazmy. Výrazné zlepšenie signálu bolo dosiahnuté novými spôsobmi prípravy vzoriek, aké používa metóda nanoparticle enhanced LIBS (NELIBS) [23].

Kladný vplyv na výsledný signál má zníženie tlaku vzduchu. Nižší tlak okolia plazmy umožní rýchlejší a rozsiahlejší rast plazmy. Tento prístup však vyžaduje zložitejšiu zostavu a obmedzené rozmery vzorky (jednotky cm). Keďže tento prístup vyžaduje vákuovú komoru, je nepoužiteľná pre diaľkovú analýzu metódou LIBS (remote LIBS - rLIBS a stand-off LIBS).

Od vynálezu metódy LIBS bolo navrhnutých viacero modifikácií LIBS aparatury, ktoré sú schopné zvýšiť intenzitu spektrálnych čiar, prípadne znížiť šum. Oba prístupy majú za dôsledok zlepšenie pomeru signálu k šumu a tak znížené detekčné limity spektroskopie laserom tvorenej plazmy. Tieto metódy sú:

- Double-pulsed LIBS (DPLIBS)
- Townsend effect plasma spectroscopy (TEPS)
- Resonance enhanced LIBS (RELIBS)
- Spark discharge LIBS (SDLIBS)
- Flame-enhanced LIBS (FELIBS).

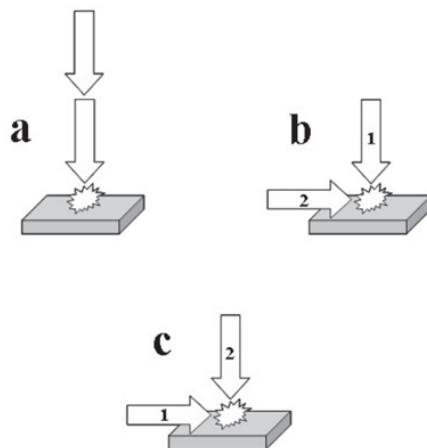
### 3.1 Double-pulsed LIBS - DPLIBS

Najrozšírenejšou používanou metódou, ktorá poskytuje výrazne lepší signál (10 - 80 násobný) je double-pulsed LIBS (DPLIBS) [17]. Táto metóda využíva dva laserové pulzy, čo poskytuje efektívnejšiu excitáciu prvkov v plazme.

DPLIBS má dve používané konfigurácie. Pri kolineárnej konfigurácii (obr. 3.1a) majú oba pulzy rovnakú osu šírenia a dopadajú kolmo na vzorku. Z praktického hľadiska táto konfigurácia je jednoduchšia a predstavuje jedinú konfiguráciu diaľkového DPLIBS.

Druhá, ortogonálna konfigurácia má dve možné realizácie. Prvou je ortogonálna pre-ablácia (obr. 3.1b), pri ktorej prvý laser vyžaruje lúč rovnobežne so vzorkou, a tak vytvára plazmu nad povrchom vzorky. Druhý, ablatujúci pulz dopadá kolmo na povrch. Druhým prístupom je ortogonálny "re-heating" (obr. 3.1c). Prvý pulz vytvorí plazmu, ale výrazná časť jeho energie je ňou pohltaná. Druhý pulz je preto použitý ako zdroj energie pre ďalšie excitácie atómov v plazme.

### 3.2. TOWNSEND EFFECT PLASMA SPECTROSCOPY - TEPS



Obr. 3.1: Schéma dopadu laserových pulzov DPLIBS metódy: a) kolineárna konfigurácia, b) ortogonálna pre-ablácia, c) ortogonálny pre-heating. Prevzaté a upravené z [33].

Okrem konfigurácie, má na výsledné spektrum veľký vplyv aj oneskorenie druhého pulzu, vlnové dĺžky, dĺžky pulzov a energie laserov. Rôznou kombináciou týchto parametrov a konfigurácií je možné dosiahnuť maximálny potenciál metódy DPLIBS.

Najlepšie výsledky boli dosiahnuté ortogonálnou pre-abláciou. Výrazné zlepšenie intenzity spektrálnych čiar bolo pozorované pre väčšinu kovov (napr. Cu, Fe, Al, Pb, Zn, Cd, Ti). Metóda bola overená i pri analýze aerosólov a pri detekcii prvkov Mg, Cr, Na a K vo vode.

Pri použití DPLIBS bola pozorovaná o 1000 - 1500 K vyššia teplota plazmy, ako pri klasickej metóde LIBS. Navyše plazma vytvorená dvoma laserovými pulzmi mala vyššiu hustotu elektrónov a iónov, ktoré mali väčšiu kinetickú energiu, ako v plazme indukovanej jedným pulzom. Zároveň mala plazma získaná metódou DPLIBS výrazne dlhšiu životnosť [17].

Vylepšený signál získaný metódou DPLIBS je dôsledkom kombinácie viacerých mechanizmov. Po prvom pulze dochádza k zmene optických vlastností povrchu vzorky. V dôsledku toho je absorbovaná väčšia časť energie druhého laserového pulzu. Prvý pulz pri ortogonálnom re-heatingu zníži hustotu plynu nad vzorkou, čo umožní rýchlejší rast plazmy po dopade druhého pulzu. Dôsledkom vyššej dodanej energie s dvoma pulzmi vzniká plazma s väčším objemom a s vyššou teplotou, elektrónovou a iónovou hustotou. Použitie dvoch laserov navyše zvýši množstvo odablatovaného materiálu a životnosť plazmy, a tým aj životnosť spektrálnych čiar.

Metóda DPLIBS vyžaduje mierne zložitejšiu zostavu ako klasický LIBS. Napriek tomu je realizovateľná jeho diaľková aj stand-off verzia.

## 3.2 Townsend effect plasma spectroscopy - TEPS

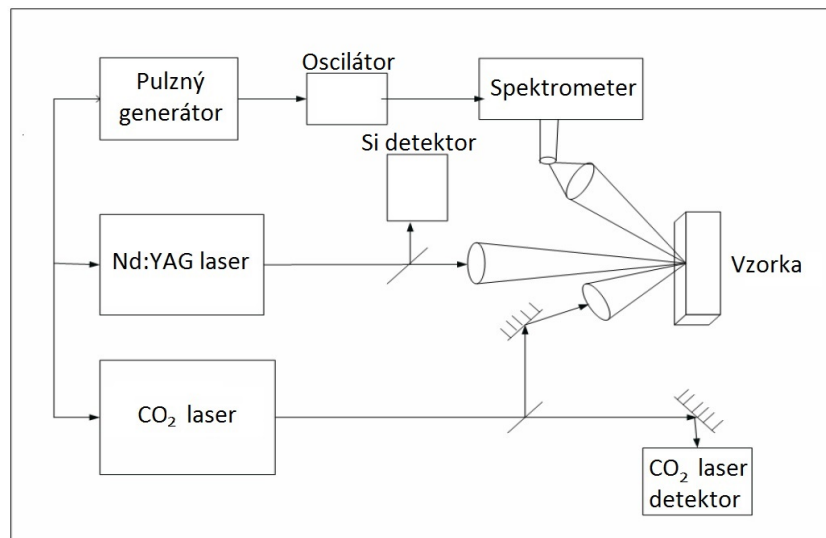
Metóda je založená na simultánnom ožiarení vzorky dvoma lasermi. Je teda modifikáciou DPLIBS. Významný rozdiel spočíva v časovej medzere medzi dvoma pulzmi. Skúmaná látka je ablatovaná Nd:YAG laserom (so základnou vlnovou dĺžkou 1064 nm). Vytvorená plazma je ožiarená laserovým svetlom s vlnovou dĺžkou 1060 nm ešte počas trvania ab-



latujúceho pulzu. Zdrojom druhého pulzu je CO<sub>2</sub> transversálne excitovaný atmosférický laser (TEA laser). Jeho základná vlnová dĺžka je 1060 nm a použitím Q-spínača dosahuje výkon v jednotkách GW. Ide o plynový laser, budený vysokonapäťovým elektrickým výbojom. Schéma aparatury je znázornená na obrázku 3.2.

Časové prekrytie laserových pulzov je kontrolované dvoma detektormi. Ablatujúci pulz Nd:YAG lasera je detekovaný Si fotodiódou a pulz CO<sub>2</sub> lasera je detekovaný photon-drag detektorom. Tento detektor pracuje na princípe photon-drag efektu, keď diera vytvorená fotónom je ťahaná v smere fotónu a vytvára elektromotorickú silu. Najlepšie výsledky boli pozorované pri oneskorení druhého pulzu o  $\approx 0,5 \mu\text{s}$ . V prípade, kedy pulz CO<sub>2</sub> lasera predchádzal ablatujúci pulz Nd:YAG lasera, neboli pozorované kladné zmeny signálu [18].

Zvyšovanie energie oboch laserov malo kladný vplyv na získanú intenzitu spektra. Vplyv metódy na teplotu a elektrónovú hustotu plazmy nebol sledovaný, bolo ale zaznamenané predĺženie životnosti plazmy.



Obr. 3.2: Schéma aparatury TEPS. Prevzaté a upravené z [18].

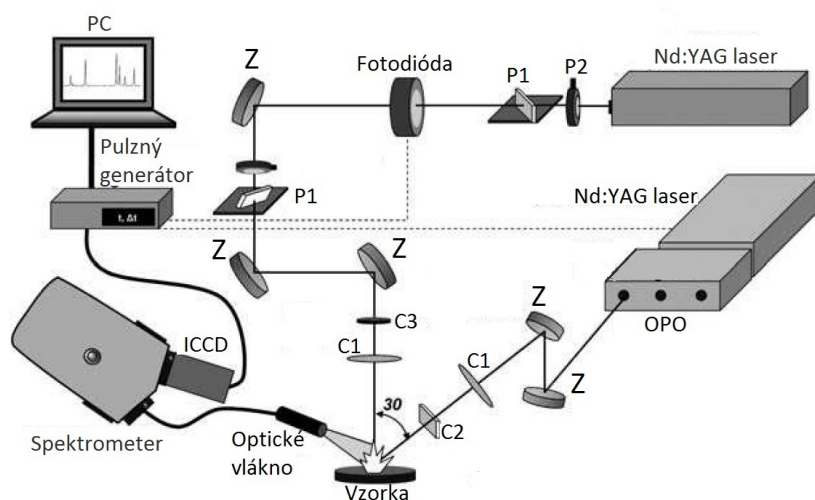
Zlepšenie signálu bolo pozorované pri analýze keramického oxidu hlinitého (aluminy). V prípade atomárnych čiar bolo dosiahnuté 25 - 60 násobné zlepšenie a u iónových čiar 250 až 300 násobné. Primárne ide o čiary hliníku a horčíku, ale podobné zmeny intenzity boli získané aj pre atomárne čiary atmosférických prvkov, ako atomárny dusík, kyslík a vodík [18].

Zvýšenie získaných intenzít spektrálnych čiar je možné prisudzovať ohrievaniu plazmy druhým pulzom. Zvýšenie teploty je možné vysvetliť inverzným brzdným žiarením, prípadne Townsendovým výbojom. Inverzné brzdné žiarenie je dôsledkom hydrodynamickej expanzie plazmy. Elektrón prechádzajúci elektrickým poľom iónov pohltí žiarenie, čo zvýši energiu a teplotu elektrónu. Townsendov výboj je ionizačný efekt plynu. Elektróny sú urýchlené dostatočne silným elektrickým poľom (druhý laserový pulz) a dôjde k lavínovému znásobeniu ich počtu. V dôsledku sa výrazne zvýši elektrická vodivosť plynu.

### 3.3 Resonance enhanced LIBS - RELIBS

Táto metóda je ďalšou modifikovanou verziou DPLIBS (obr. 3.3). Rozdielom oproti DP-LIBS je zdroj druhého laserového pulzu. Namiesto lasera je použitý optický parametrický oscilátor (OPO). OPO je harmonický oscilátor, ktorého parametre oscilujú v čase. OPO konvertuje vstupný laserový pulz s frekvenciou  $\omega_p$  do dvoch výstupných signálov ( $\omega_i, \omega_s$ ), pričom platí  $\omega_p = \omega_s + \omega_i$ .

Plazma vytvorená laserovým pulzom Nd:YAG lasera je osvietená pulzom OPO. Vlnová dĺžka pulzu OPO je nastaviteľná, aby excitoval neutrálne atómy vybraného prvku. Atómy, na ktoré je analýza zameraná, sú excitované dvoma spôsobmi. Buď priamymi zrážkami s excitovanými atómami, alebo s voľnými elektrónmi. Voľné elektróny získajú dostatočnú energiu k excitácii po superelastických zrážkach.



Obr. 3.3: Schéma aparatury RELIBS: P1 - polarizátor, P2 - polvlnná doštička, C1 - sférická šošovka, C2 - cylindrická šošovka, C3 - clona, Z - zrkadlo. Prevzaté a upravené z [19].

Účinnosť metódy bola zisťovaná pri analýze viacerých zliatin hliníku. Optickým rezonátorom boli excitované atómy hliníku na vlnovej dĺžke 396,15 nm a bola sledovaná intenzita spektrálnej čiary horčíku 285,21 nm. Výsledná závislosť pomeru signálu k šumu horčíkovej čiary na vlnovej dĺžke excitačného pulzu potvrdila, že ide o excitačné efekty [19]. Maximálny SNR bol zaznamenaný pri vlnových dĺžkach excitačného pulzu, ktoré súhlasia s emisnými prechodmi hliníka.

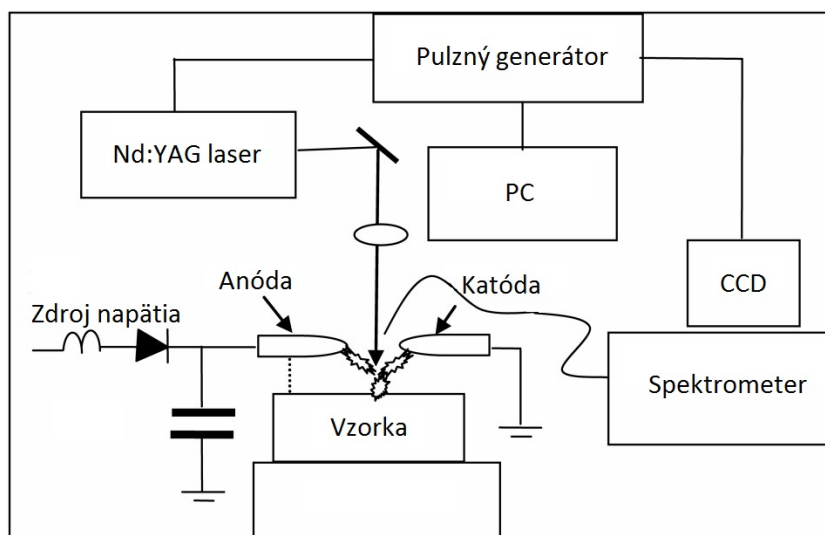
Na výsledný SNR má výrazný vplyv aj tok energie ablatujúceho pulzu. Najlepšie výsledky boli získané s tokmi energie, ktoré sú blízke prahu ablácie. Pri vyšších energiách sa zvýši teplota plazmy. V dôsledku toho klesá počet nízkoenergetických atómov a excitačný pulz stráca svoj význam.

Výsledná limita detekcie pre skúmané materiály bola porovnateľná s limitou detekcie klasickej LIBS. Významným rozdielom je množstvo odablatovaného materiálu. Metódou RELIBS bol detekovateľný 0,7 fg horčíku v zliatine hliníku [19].

### 3.4 Spark-discharge LIBS - SDLIBS

Pre zlepšenie detekčných limitů v tejto metóde je využitý elektrický výboj. Rozdiel od klasickej LIBS aparatury spočíva v dvojici elektród, ktoré sú umiestnené  $\approx 2,5$  mm nad povrchom vzorky (obr. 3.4). Na elektródy je DC zdrojom privedené vysoké napätie, charakteristicky v jednotkách kV. Pri vykonaných experimentoch boli zvolené volfrámové elektródy kvôli nízkemu rozprašovaniu volfrámu. Je podstatné, aby napätie na elektródach bolo nižšie, ako prierné napätie vzduchu. Prierné napätie je potrebné k tvorbe elektrického výboja medzi elektródami.

Laserom vytvorená plazma zníži prierné napätie medzi elektródami a dôjde k iskrovému výboju. Energia dodaná výbojom zvýši počet zrážok v plazme, čo zlepši spektrálnu emisiu komponentov skúmaného materiálu. Elektrický výboj zároveň predĺži životnosť plazmy. Napriek tomu neboli pozorované výrazné zmeny teploty a elektrónovej hustoty plazmy od klasickej LIBS. Využitie elektrického výboja ako ďalšieho zdroja energie viedlo k zvýšeniu objemu plazmy [20]. Je teda možné usúdiť, že získaný lepší signál je dôsledkom väčšieho objemu a dlhšej životnosti plazmy.



Obr. 3.4: Schéma aparatury SDLIBS. Prevzaté a upravené z [21].

Zvýšený signál bol pozorovaný pre čistú meď, kremík a hliník. Najvýraznejšie rozdiely signálu oproti klasickej metóde boli detekované pri použití lasera s nízkou energiou. Napríklad, bolo pozorované 600 až 800 násobné zosilnenie medených čiar v čistej medi [20].

Kladné zmeny signálu boli pozorované aj v prípade analýzy pôdy. Použitím SDLIBS bolo dosiahnuté 38 násobné zvýšenie signálu atomárneho olova. Zároveň bola detekovateľná v pôde čiara arzenu, ktorá nebola prítomná v spektre pri analýze metódou LIBS [21].

Skúmaný bol aj vplyv napätia na výsledný signál, a ukázalo sa, že so zvyšujúcim sa napätím sa zvyšuje pomer signálu k šumu.

Nevýhodou tohoto prístupu je prítomnosť volfrámových čiar v spektre v dôsledku erózie. Tieto čiary sa môžu prekrývať s čiarami iných prvkov, a tým ich zosilniť, a tak skresliť kvantitatívne výsledky. Keďže metóda vyžaduje prítomnosť elektród v blízkosti vzorky, je nepoužiteľná v diaľkových aplikáciách.

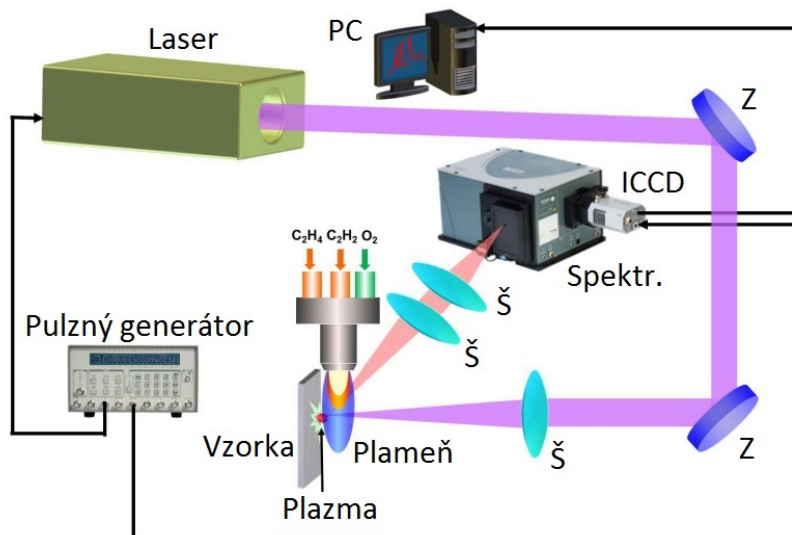
### 3.5. FLAME-ENHANCED LIBS - FELIBS

Prednosťou použitia elektrického výboja k zvýšeniu energie častíc v plazme je možnosť použitia nižších energií lasera. Dôsledkom toho je menšie množstvo odablatovaného materiálu, t.j. menšie poškodenie vzorky.

## 3.5 Flame-enhanced LIBS - FELIBS

Pri tejto metóde je nad povrchom vzorky umiestnený plameň (obr. 3.5) s vysokou teplotou ( $\approx 1260$  K). V dôsledku vysokej teploty plameňa plazma vzniká v zahriatom prostredí s nižšou hustotou ako má vzduch pri normálnych podmienkach. Pritom plameň vykazuje zanedbateľnú absorpciu laserového pulzu [24].

Vplyv plameňa bol sledovaný na zliatinách hliníka. Plazma vytvorená v prítomnosti plameňa mala väčší objem a svietivosť, ako pri klasickej LIBS. Príčinou toho je rýchlejší rast plazmy v atmosfére s vyššou teplotou. Zahriatie vzorky navyše prispievalo ablatovaniu väčšieho objemu materiálu. V prítomnosti plameňa bola zaznamenaná až štvornásobná intenzita emisných čiar hliníka. Pritom FWHM daných čiar sa znížila o 60 až 86 %. Znamená to lepšie dosiahnuteľné spektrálne rozlíšenie. Podobné výsledky boli dosiahnuté aj pri analýze ocele [24].



Obr. 3.5: Schéma aparatury FELIBS. Š - šošovka, Z - zrkadlo, Spektr. - spektrometer. Prevzaté a upravené z [24].

Kladný vplyv plameňa bol pozorovaný až do  $12 \mu s$  po vytvorení plazmy. Súčasne bola zaznamenaná kratšia životnosť plazmy. Vysvetlením tohto javu je vylepšený prenos energie spôsobený zvýšeným počtom zrážok v prítomnosti plameňa. Pre vysvetlenie tohoto javu bol sledovaný časový vývoj teploty a elektrónovej hustoty plazmy. Bola zaznamenaná vyššia teplota (až o  $3000$  K) FELIBS plazmy do  $8 \mu s$  po jej vzniku. Elektrónová hustota FELIBS plazmy bola nižšia (o  $\approx 38$  %) do  $4 \mu s$ , oproti klasickej metóde [24].

## 3.6 Nanoparticle enhanced LIBS - NELIBS

Táto metóda nevyžaduje zmenu klasickej LIBS aparatury a je zameraná na prípravu vzorky. Rozdiel prípravy vzorky spočíva v aplikácii koloidného roztoku na povrch skúmaného materiálu, preto nestráca jednoduchosť, rýchlosť a mobilitu klasickej LIBS.

Metóda bola inšpirovaná pozorovaním, že nečistoty a mikro-útržky znižujú prah prierazu materiálov. Práh prierazu je najnižšia energia lasera, pri ktorej vzniká štatisticky opakovateľná emisia plazmy [23]. Dôvodom je nižšia termálna vodivosť a malé rozmery týchto nečistôt. Ich malé rozmery sú zodpovedné za lokálne zvýšenú intenzitu žiarenia. Navyše pri kontakte dvoch materiálov, látka s nižším prahom prierazu poskytuje elektróny k lokálnemu zvýšeniu teploty. Nanesené nanočastice ďalej zvyšujú predošlé efekty. Je to dôsledok zvýšeného povrchu interakcie lasera a látky. Okrem toho tvoria účinné termálne izolované defekty. Keďže prah prierazu nanočastíc je výrazne nižší ako objemových materiálov, sú vynikajúcim zdrojom elektrónov.

### 3.6.1 Nanočastice

Nanočastice (alebo ultrajemné častice) sú častice rôznych materiálov s veľkosťou 1 až 100 nm. Slúžia, ako most medzi objemovými materiálmi a molekulami [30]. Ich výnimočné vlastnosti sú dôsledkom malých rozmerov. Nanometrové veľkosti umožňujú uväznenie elektrónov, a tým aj kvantové efekty. Nanočastice našli využitie v medicíne, vo výrobe pokročilých materiálov, v chémii a vo fyzike.

Existuje viac typov nanočastíc [32]:

- Fullerén - sférická molekula uhlíka s vysokou symetriou
- Tekuté kryštály - sú tvorené organickými kryštálami, ktoré napodobňujú organické molekuly, napr. lipidy a bielkoviny
- Lipozómy - tekuté kryštály s lipidovým základom
- Kvantové bodky - nanorozmerové polovodiče
- Supermagnetické nanočastice - nanočastice, ktoré sú priťahované magnetickým poľom, ale nevykazujú žiadnu magnetizáciu po odstránení magnetického poľa
- Dendrimery - vysoko rozvetvené nanoštruktúry

Nanočastice sa uplatnili v biológii ako spoľahlivé senzory. Využívajú sa k označeniu DNA sekvencií a bielkovín, v diagnostike chorôb a expresii génov. Sú tiež využívané k fluorescenčnému zobrazovaniu. Rozsiahle sa skúma ich využitie v cielenom doručovaní liekov v tele. Dôvodom je najmä možnosť zníženia záporného vplyvu liečiv na ľudské telo. Môžu slúžiť aj ako antioxidanty. Pracuje sa aj na látkach obsahujúcich nanočastice, ktoré urýchľujú rast kostí.

Nanočastice nájdeme aj v kozmetických prípravkoch, kde je využitá ich schopnosť pohltiť a rozptýliť ultrafialové svetlo. Podobne sú prítomné aj v ochranných vrstvách, ktoré chránia plasty, drevo a textilie proti degradácii materiálu.

### 3.6. NANOPARTICLE ENHANCED LIBS - NELIBS

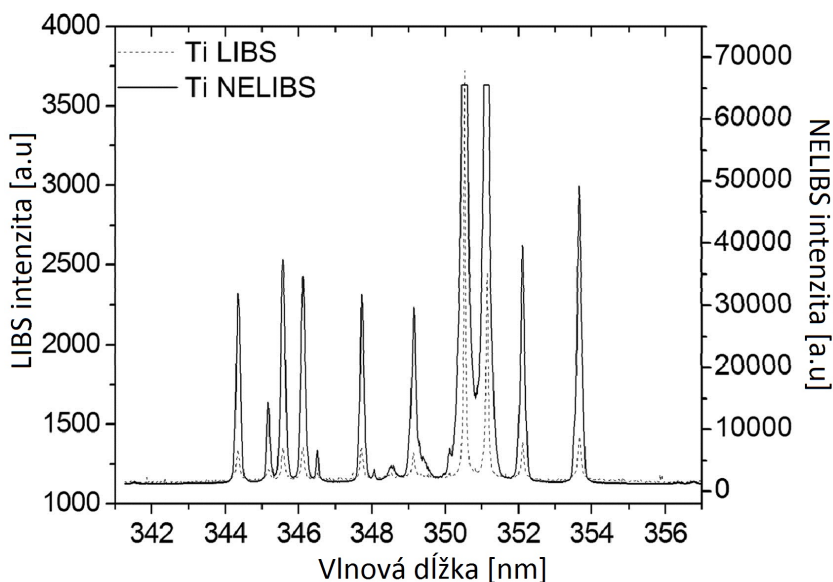
Ďalšie optické využitie predstavuje ich elektrochromická vlastnosť. Sklá, ktoré obsahujú nanočastice zmenia svoju priepustnosť svetla v prítomnosti elektrického poľa [29].

Použitím nanočastíc bola vyrobená umelá koža, ktorá vykazuje samoregeneračné vlastnosti a schopnosť cítiť tlak. Pridaním nanočastíc do plastov je možná výroba obalov, ktoré neprepúšťajú plyny (napr. kyslík). Daný plast má významné využitie v potravinárskom priemysle. Kombinácia nanočastíc s uhlíkovými vláknami predstavuje silnejší materiál [31].

V chémii sa nanočastice uplatnili hlavne ako kvalitné katalyzátory. Boli použité k rozložiu ropy, nebezpečných plynov a k očisteniu vody. Katalytické schopnosti nanočastíc sa využívajú aj k výrobe kvalitnejších batérií a akumulátorov [29].

#### 3.6.2 Publikované výsledky metódy

Metóda vykazovala zvýšené hodnoty detekovaného signálu pri analýze čistých kovových materiálov (Ti, Cu, Pb), zliatin a ocele. Reprezentatívny výsledok získaný pri analýze čistého titánu je na obrázku 3.6. Podobné výsledky neboli pozorované v spektre čistého amorfného kremíku a teflónu. Porovnanie prahu prierazu vzoriek bez nanočastíc a s nanočasticami poskytlo zaujímavé pozorovanie. Bolo zaznamenané zníženie prahu prierazu o 19-35 % pre kovové vzorky. V prípade teflónu a kremíku sa prah prierazu nezmenil [23].



Obr. 3.6: Porovnanie spektier čistého titánu získaných klasickou LIBS a NELIBS metódou. Na obrázku je vidieť zosilnené emisné čiary titánu. Prevzaté a upravené z [23].

K vysvetleniu zníženia prahu detekcie bola sledovaná tvorba plazmy. Z pozorovaní vyplynulo, že po nanosení nanočastíc dôjde k účinnejšej ablácii. Zároveň bol pozorovaný výrazný rozdiel v životnosti plazmy. V prípade NELIBS, mala plazma dlhšiu životnosť.

Metóda bola testovaná na rôznych kovových zliatinách, napr. na oceli, mosadzi a bronz. Výrazné zlepšenie signálu bolo pozorované pre čiary mangánu a olova v zliatinách medi. Pre tieto materiály bola znížená limita detekcie o jeden rád. Touto metódou bolo detekovateľné irídium vo vzorkách meteoritov, čo sa klasickou metódou LIBS nepodarilo. Pre materiály s vysokým prahom prierazu, ako je kremík a teflón, nebolo pozorované zvýšenie signálu. V prípade týchto materiálov, na rozdiel od skúmaných kovov, boli detekované čiary striebra.

V ďalších experimentoch autori metódy skúmali vplyv veľkosti nanočastíc na pozorované zvýšenie signálu. Porovnané boli spektrá ocele s nanosenými nanočasticami s rozličnou veľkosťou. Vypočítaná povrchová hustota nanočastíc bola rovnaká pre všetky veľkosti. Následne sledovali aj vplyv koncentrácie. Zmena oboch parametrov mala zanedbateľný vplyv na získanú intenzitu emisných spektier [23].

Nanesenie roztoku na povrch analyzovanej vzorky prináša dve nové limity metódy NE-LIBS. Použitím nanočastíc sa môže skúmaný materiál kontaminovať. O prítomnosti nanočastíc svedčia ich spektrálne čiary v emisnom spektre. Preto bola sledovaná závislosť intenzity spektrálnych čiar striebra na počte výstrelů. Na väčšine materiálov nanočastice zmizli po niekoľkých výstreloch - prípadne ich množstvo už nebolo detekovateľné metódou LIBS. Výnimkou je olovo, na ktorom nanočastice zostali detekovateľné aj po sto výstreloch. Druhou limitou je, že spektrálne čiary nanosených častíc sa môžu prekrývať s čiarami ostatných prvků a zosilniť ich. Správnou voľbou sledovaných čiar sa tohto problému zbavíme.

### 3.7 Prehľad metód

V nasledujúcej tabuľke sú zhrnuté pozorované zlepšenia získanej intenzity oproti klasickej metóde LIBS:

### 3.7. PREHLAD METÓD

Tabuľka 3.1: Porovnanie výsledkov rôznych modifikácií metódy LIBS. Náročnosť metódy oproti klasickej je subjektívna charakteristika. Zvolená bola na základe potreby zmeny aparatury a počtu parametrov, ktoré majú vplyv na výsledný detekovaný signál. Skratky znamenajú: at. č. - atomárna čiara, ión. č - iónová čiara.

Metóda	Zníženie LOD	Zvýšenie signálu	Náročnosť	Testované na:	Diaľková analýza
DPLIBS	70 %	2 - 100x	stredná	čisté kovy, ocele, aerosoly, vodné roztoky, pôda	áno
RELIBS	50 - 75 %	————	vysoká	zliatiny hliníka	áno
TEPS	————	25 - 60x (at. č.) 50 - 300x (ión. č.)	stredná	alumina	áno
SDLIBS	————	15 - 800x	stredná	Cu, Al, pôda, Si	nie
NELIBS	10 %	10 - 100x	nízka	mosadz, Ti, bronz, oceľ, meteorit, Si, teflón	áno
FELIBS	————	3 - 4x	stredná	oceľ, zliatina hli- níka	nie

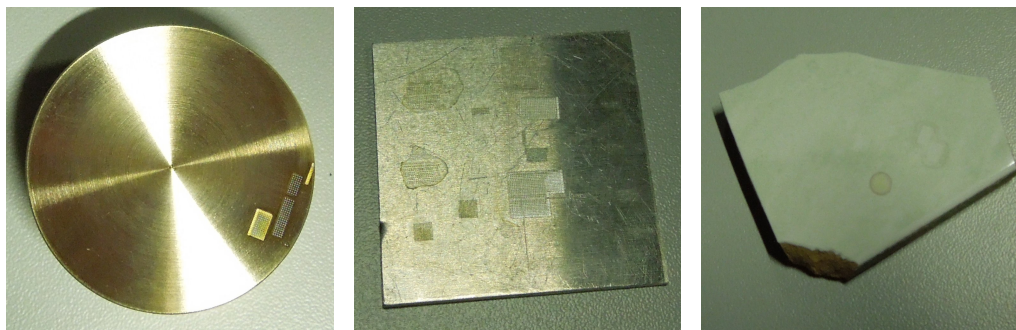


## 4 Experimentálna časť

Keďže oblasť aplikácií nanočastíc sa neustále rozvíja, vo vykonaných experimentoch bola predovšetkým overená metóda NELIBS. Je to nová metóda, ktorá využíva aplikáciu nanočastíc na povrch skúmanej vzorky na zlepšenie intenzity získaného emisného spektra. Najprv bol preto sledovaný vplyv nanočastíc na emisné spektrum vybraných materiálov. Následne bola sledovaná závislosť pozorovaného zvýšenia detekovanej intenzity spektrálnych čiar na type a veľkosti nanočastíc.

### 4.1 Voľba vzoriek

Pre skúmanie vplyvu nanočastíc na emisné spektrum získané metódou LIBS boli zvolené tri vzorky (obr. 4.1). Mosadzný štandard od firmy MBH Analytical Ltd (príloha č. 1), hliníková doštička a glazovaná bielo-zelená kachlička. Mosadzný štandard so známym zložením má veľký počet prídavných látok, z ktorých väčšina má nízke hmotnostné percento (v rádoch 0,001 %). Hliníková doštička predstavuje ďalšiu kovovú vzorku a kachlička nekovovú vzorku.



(a) Mosadzný štandard.

(b) Hliníková doštička.

(c) Glazovaná bielo-zelená kachlička.

Obr. 4.1: Skúmané vzorky.

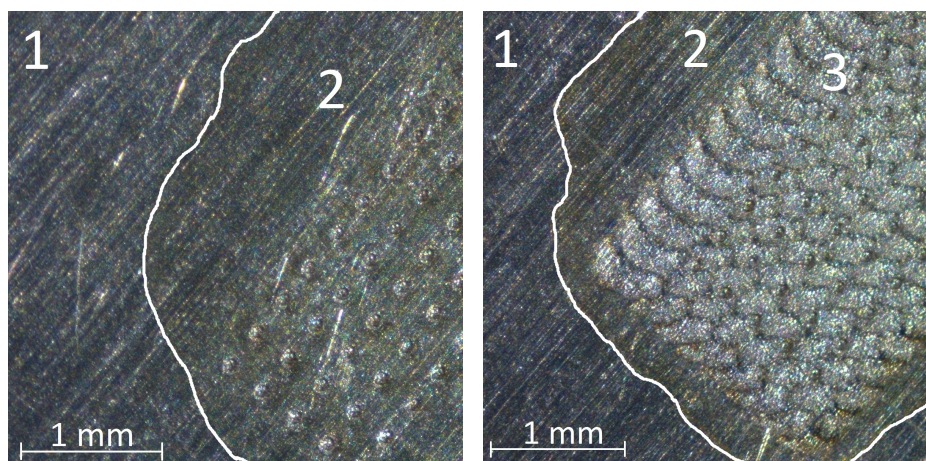
### 4.2 Príprava vzoriek

Pred meraním boli spomínané vzorky pripravené k analýze použitím nasledujúcich krokov:

- Čistenie alkoholom
- Čistenie laserom (voliteľné)
- Nanosenie nanočastíc

Čistenie alkoholom má odstrániť nečistoty z povrchu, primárne z odtlačkov prstov, a prach. Čistenie laserom bolo navrhnuté autormi metódy NELIBS [23]. Pri tomto postupe sa stratí prvotná informácia z povrchu vzorky. Preto nebolo použité pri každej analýze (v ďalšom texte výraz "nečistený" naznačuje, že povrch nebol očistený laserovými pulzmi). Laserové čistenie povrchu bolo vykonané použitím rozostreného laserového zväzku s energiou 38 mJ a stopou s priemerom 460  $\mu\text{m}$ . Zmena povrchu po laserovom čistení je viditeľná na obrázku 4.2.

#### 4.2. PRÍPRAVA VZORIEK



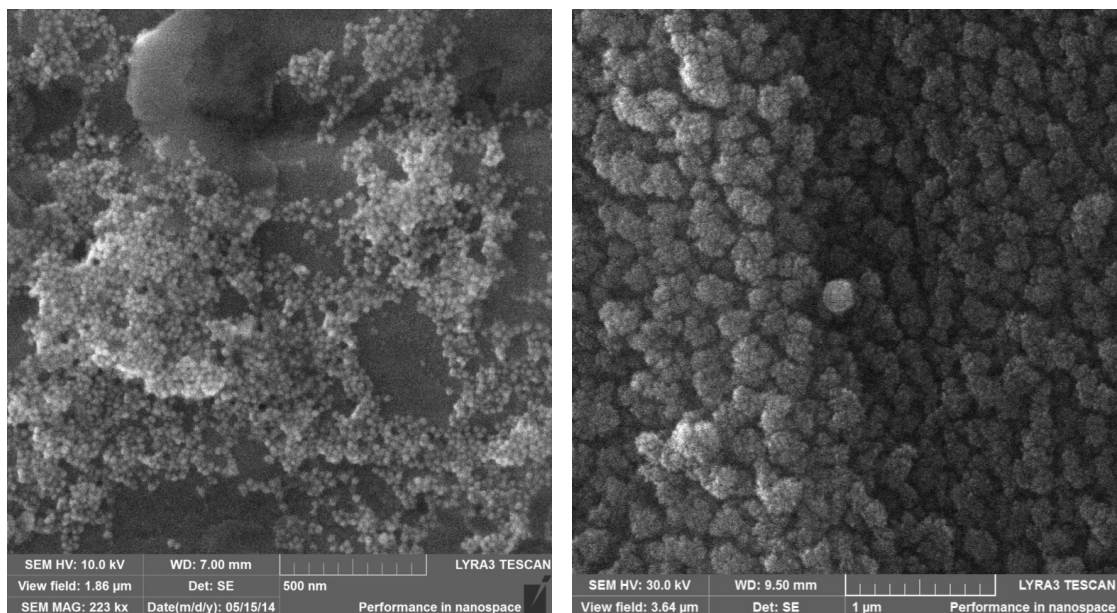
(a) Povrch nečistený laserom

(b) Povrch čistený laserom

Obr. 4.2: Porovnanie povrchu bez laserového čistenia s povrchom po čistení laserovými pulzmi. V oboch prípadoch boli aplikované nanočastice. 1 - povrch bez laserového čistenia a bez aplikovaných nanočastíc, 2 - povrch bez laserového čistenia s aplikovanými nanočasticami, 3 - laserom čistený povrch s aplikovanými nanočasticami. Z dôvodu lepšej viditeľnosti biela čiara lemuje okraj oblasti s a bez aplikovaných nanočastíc.

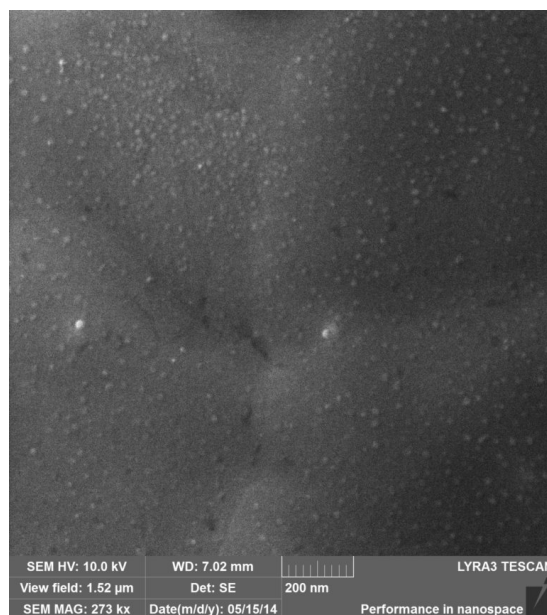
Aplikácia nanočastíc je pomerne jednoduchá. Pipetou sa nanesie kvapka (jednotky až desiatky  $\mu\text{l}$ ) koloidného roztoku nanočastíc na povrch vzorky. Po vyparení rozpúšťadla a pufru (30 - 40 min) nanočastice zostanú prichytené na povrch. Veľkosť pokrytej plochy sa môže líšiť podľa charakteru povrchu vzorky. Prítomnosť nanočastíc bola overená elektrónovým mikroskopom Lyra3 firmy Tescan (obr. 4.3). Na tomto obrázku vľavo (a) sú viditeľné zhluky nanočastíc na nečistenom povrchu, kým na obrázku vpravo (b) vytvárajú rovnomernejšiu vrstvu na čistenom povrchu. Na spodnom obrázku (c) je nečistený povrch s aplikovanými nanočasticami po jednom výstrele. Je vidieť, že sa počet nanočastíc výrazne znížil.

V experimentoch boli použité 20nm a 10nm strieborné nanočastice v roztoku vodného citrátu od firmy nanoComposix (prílohy č. 2 a č. 3) a zlaté nanočastice z Laboratória metalomiky a nanotechnológií Mendelovej univerzity.



(a) Nečistený povrch s aplikovanými nanočasticami.

(b) Čistený povrch s aplikovanými nanočasticami.



(c) Nečistený povrch s aplikovanými nanočasticami po 1 výstrele.

Obr. 4.3: Porovnanie nečisteného povrchu s aplikovanými nanočasticami (a), čisteného povrchu s aplikovanými nanočasticami (b) a povrchu krátera po 1 výstrele (c). Obrázky sú nasnímané elektronovým mikroskopom Lyra3. Zreteľný je rozdiel hustoty aplikovaných nanočastíc na nečistenom a čistenom povrchu mosadzného štandardu. Zároveň je viditeľný pokles počtu nanočastíc po jednom výstrele.

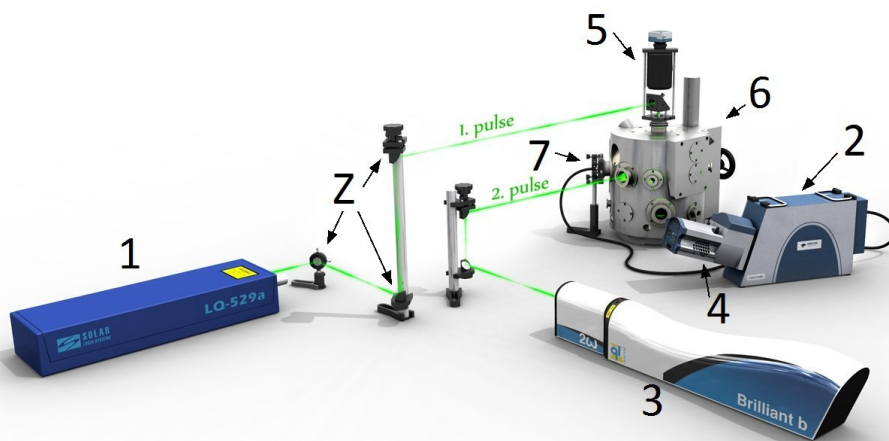
### 4.3 Inštrumentácia

Pri vykonaných experimentoch bola použitá LIBS aparátúra Laboratória laserovej spektroskopie na ÚFI (schéma aparátúry je znázornená na obr. 4.4 a skutočná zostava na obr. 4.5), ktorá slúžila k:

- vytvoreniu plazmy
- záznamu emisného spektra

#### 4.3.1 Tvorba plazmy

Zdrojom emisného spektra pri analýze metódou LIBS je plazma vytvorená fokusovaným laserovým pulzom s vysokou energiou. Ako zdroj laserového pulzu použitej aparátúry slúži Solar LQ-529, pevnolátkový pulzný laser. Aktívne médium lasera - izotropný kryštál yttrium aluminium granátu dopovaný iónmi neodýmu - je čerpaný xenónovou výbojkou. Laser je vybavený Q-spínačom s opakovacíou frekvenciou 10 Hz a dosahuje maximálnu energiu 500/280 mJ pri vlnovej dĺžke 1064/532 nm. Základná vlnová dĺžka lasera je 1064 nm. Pri analýze bolo použité svetlo s vlnovou dĺžkou 532 nm. Použitá vlnová dĺžka je získaná s využitím modulu pre generovanie druhej harmonickkej frekvencie. Prednosťou použitej vlnovej dĺžky je dvojnásobná energia fotónov, tj. vyššia schopnosť ionizácie.



Obr. 4.4: Schéma použitej LIBS aparátúry: 1 - laser Solar LQ-529, 2 - spektrometer Andor Mechelle 5000, 3 - Laser Quantell Brilliant B (nebol použitý), 4 - ICCD kamera Andor iStar 734, 5 - CCD kamera pre náhľad do komory, 6 - interakčná komora, 7 - zberná optika a Z - zrkadlo. Autor obrázku je Ing. Jan Novotný, Ph.D.

Analýzu uľahčuje presná diaľková manipulácia so vzorkou. Výhodou je možnosť presnej fokusácie a analýzy po celom povrchu vzorky. Skúmaná vzorka bola preto umiestnená do interakčnej komory. Ide o špeciálne upravenú vákuovú komoru firmy Tescan. Komora je vybavená motorizovaným manipulátorom, ktorý umožňuje posuv v troch smeroch a rotáciu vo vodorovnej rovine. Pripojená difúzna a rotačná pumpa umožňuje analýzu vo vákuu, pretlaku alebo v atmosfére inertných plynov.



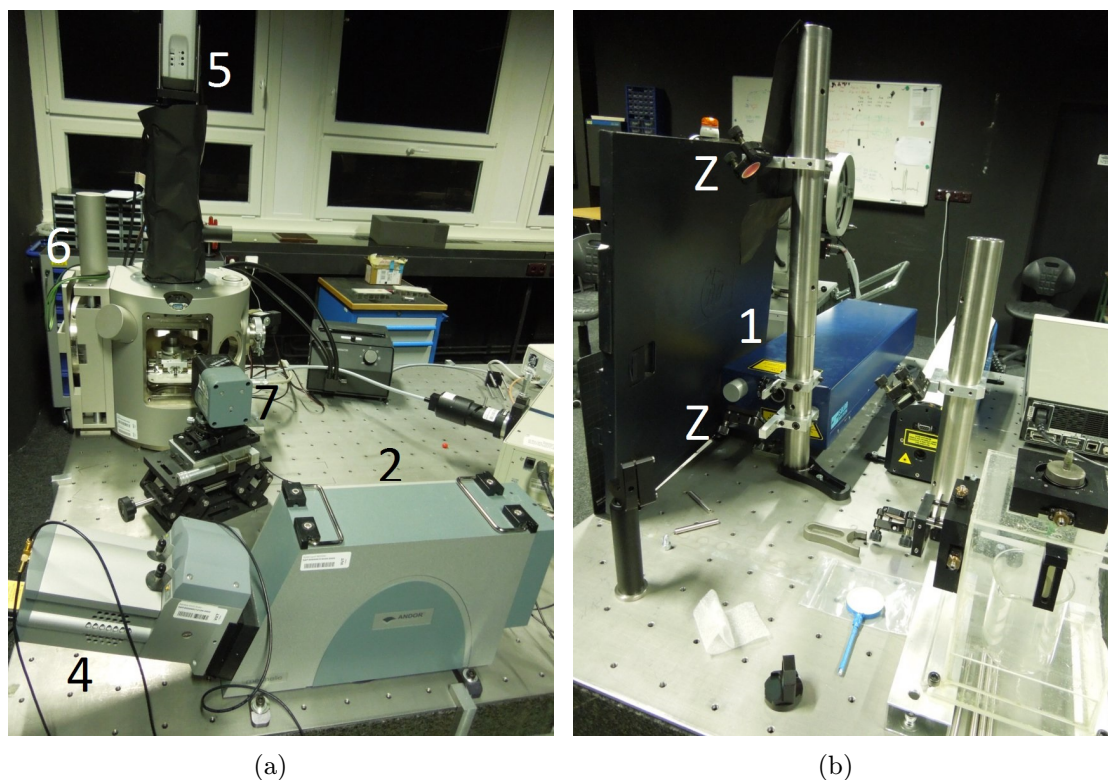
Pre optimálny prenos energie laserového pulzu do materiálu je podstatné, aby laserový zväzok bol dokonale sfokusovaný na povrch vzorky. Tento problém je vyriešený objektívom so CCD kamerou, ktorý má nastaviteľnú ohniskovú vzdialenosť. Daný objektív je pripojený k hlavnému vstupu do komory. Kamera a laserový zväzok majú spoločnú fokusáciu optiku. To znamená, že zaostrenie obrazu kamery je zároveň aj zaostrenie laserového zväzku. Samotná fokusácia prebieha pomocou autofokusačného algoritmu [16].

### 4.3.2 Záznam emisného spektra

Plazmou emitované spektrum je k analýze zozbierané zbernou optikou cez priechodku z kremenného skla. Pozbierané svetlo je optickým vláknom vedené do spektrometra typu echelle, Andor Mechelle 5000. Typ echelle umožňuje zaznamenanie spektra v rozsahu 200-950 nm jediným meraním.

Pre zaznamenanie spektrometrom rozloženého spektra sa používa ICCD kamera Andor iStar 734. Kamera je vybavená aj zosilňovacím prvkom, ktorý umožňuje zvýšenie citlivosti kamery. Je to zosilňovač obrazu (image intensifier tube). CCD čip je z dôvodu zníženia šumu chladený na  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  oproti okolitej teplote. Časovanie záznamu je zaistené pulzným generátorom Stanford DG535.

K ovládaniu experimentov, tj. k nastaveniu energie lasera a časových parametrov záznamu slúži aplikácia s grafickým rozhraním. Aplikácia tiež umožňuje posun vzorky, poskytuje živý náhľad na vzorku, konfiguráciu autofokusačného algoritmu a ovládanie merania. To znamená, že meranie je automatizované.



Obr. 4.5: Použitá LIBS aparátúra. 1 - laser Solar LQ-529, 2 - spektrometer Andor Mechelle 5000, 4 - ICCD kamera Andor iStar 734, 5 - CCD kamera pre náhľad do komory, 6 - interakčná komora, 7 - zberná optika a Z - zrkadlo.

## 4.4 Optimalizácia parametrov merania

Aby boli dosiahnuté najlepšie možné výsledky metódy LIBS, pred meraním bola vykonaná optimalizácia parametrov gate delay (GD), gate width (GW) a energie. GD je časová medzera medzi dopadom lasera a začiatkom záznamu emisného spektra ICCD kamerou, GW je dĺžka záznamu. Pri optimalizácii bola sledovaná zaznamenaná intenzita vybraných spektrálnych čiar v závislosti na jednom parametre. To znamená, že hodnota dvoch parametrov bola zvolená a tretia menená. Výsledkom sú optimalizačné krivky (napr. na obrázku 4.4). Optimalizačná krivka je závislosť SNR vybraných spektrálnych čiar na zvolenom parametre. Pri optimalizácii boli sledované spektrálne čiary, ktorých intenzita bola zosilnená s aplikáciou nanočastíc pri predbežných experimentoch. Predbežné merania boli vykonané bez optimalizovaných parametrov.

Pre zníženie vplyvu fluktuácie energie lasera, výsledné emisné spektrum bolo získané akumuláciou piatich výstrelov (jeden výstrel na jeden kráter). Chyba merania je smerodajná odchýlka štyroch takýchto spektier.

Pre výpočet šumu bolo zvolených 70 bodov z emisného spektra, kde neboli prítomné spektrálne čiary. Výsledný šum bol vypočítaný ako smerodajná odchýlka hodnoty intenzity týchto bodov. Pre hodnotu intenzity bola zvolená výška spektrálnych čiar v jednotkách counts.

Optimalizáciou získané parametre všetkých vzoriek s aplikovanými nanočasticami sú uvedené v tabuľke 4.1. Následné merania boli vykonané použitím týchto parametrov.

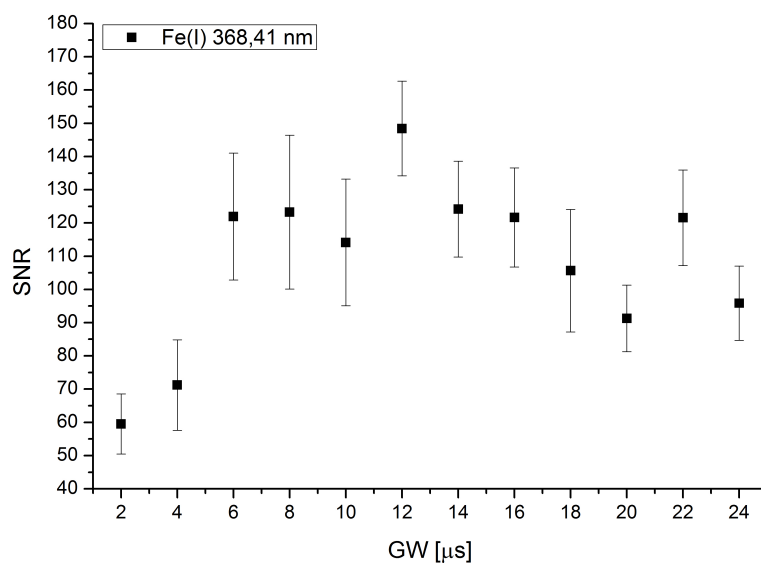
Tabuľka 4.1: Parametre merania získané optimalizáciou z povrchu s aplikovanými nanočasticami.

	Povrch nečistený laserom			Povrch čistený laserom		
	GW [ $\mu$ s]	GD [ $\mu$ s]	Energia [mJ]	GW [ $\mu$ s]	GD [ $\mu$ s]	Energia [mJ]
Štandard	8	2,2	34	12	2,2	21,8
Kachlička	4	2,2	34	2	1,6	34
Al doštička	10	2	30	10	2,4	42

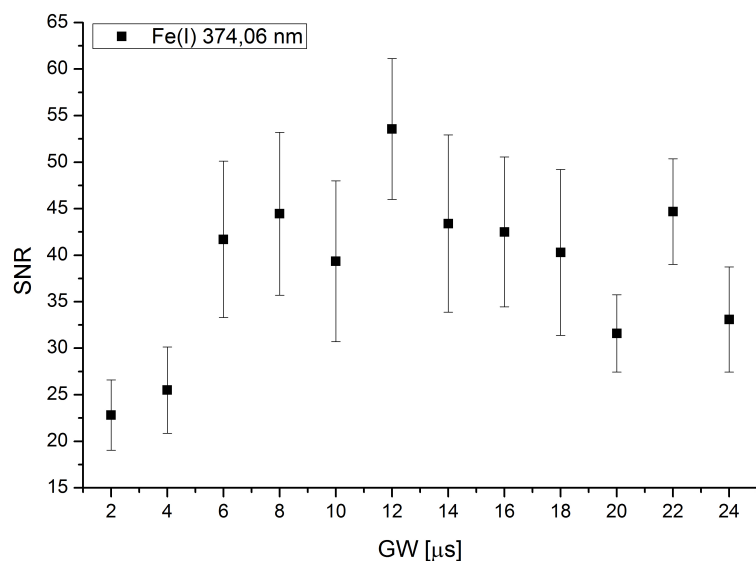
## 4.5 Výsledky meraní a diskusia

Pri meraní boli použité parametre z tabuľky 4.1. Každé spektrum je aritmetickým priemerom 10 záznamov. Každý záznam je akumuláciou piatich výstrelov (jeden výstrel na jeden kráter). Z každej vzorky boli získané 4 emisné spektrá, a to:

- z povrchu bez laserového čistenia bez aplikovaných nanočastíc
- z povrchu bez laserového čistenia s aplikovanými nanočasticami
- z povrchu po laserovom čistení bez aplikovaných nanočastíc
- z povrchu po laserovom čistení s aplikovanými nanočasticami



(a)



(b)

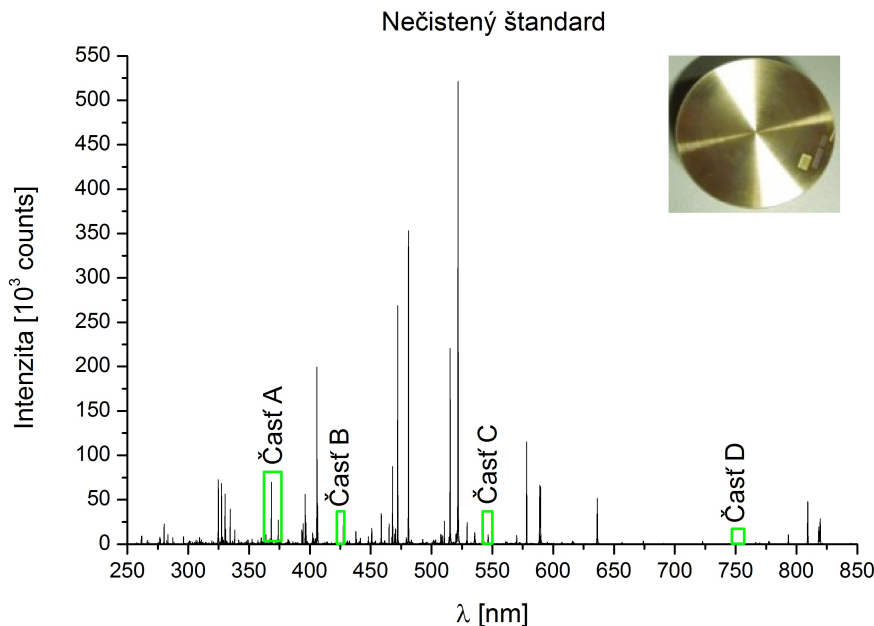
Obr. 4.6: Optimalizačné krivky parametru GW pre vybrané spektrálne čiary atomárneho železa laserom čisteného štandardu s aplikovanými nanočasticami.

#### 4.5.1 Vplyv nanočastíc na emisné spektrum

Pre analýzu vplyvu nanočastíc na emisné spektrum boli porovnané výsledky z povrchov bez nanočastíc a s aplikovanými nanočasticami. Na nasledujúcich obrázkoch sú reprezentatívne výsledky experimentov.

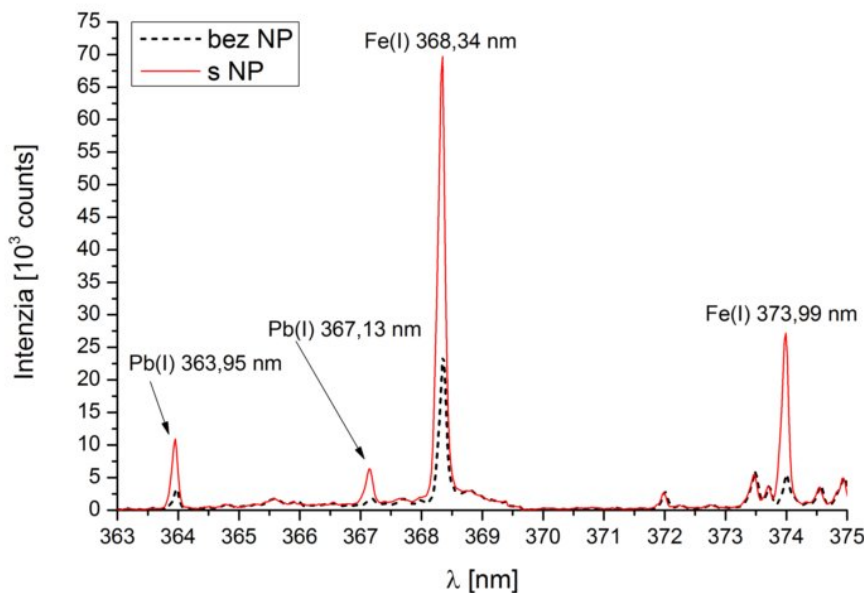
Na obrázku 4.7 je celé spektrum nečisteného štandardu s aplikovanými nanočasticami s veľkosťou 20 nm, nasnímané v rozsahu 250 - 850 nm. V spektre sú vyznačené časti A: 363 - 375 nm, B: 428 - 433 nm, C: 541 - 551 nm a D: 746 - 756 nm, ktoré sú bližšie popísané v ďalšom texte.

#### 4.5. VÝSLEDKY MERANÍ A DISKUSIA



Obr. 4.7: Spektrum štandardu bez laserového čistenia s aplikovanými nanočasticami. Označené časti spektra sú bližšie popísané v ďalšom texte.

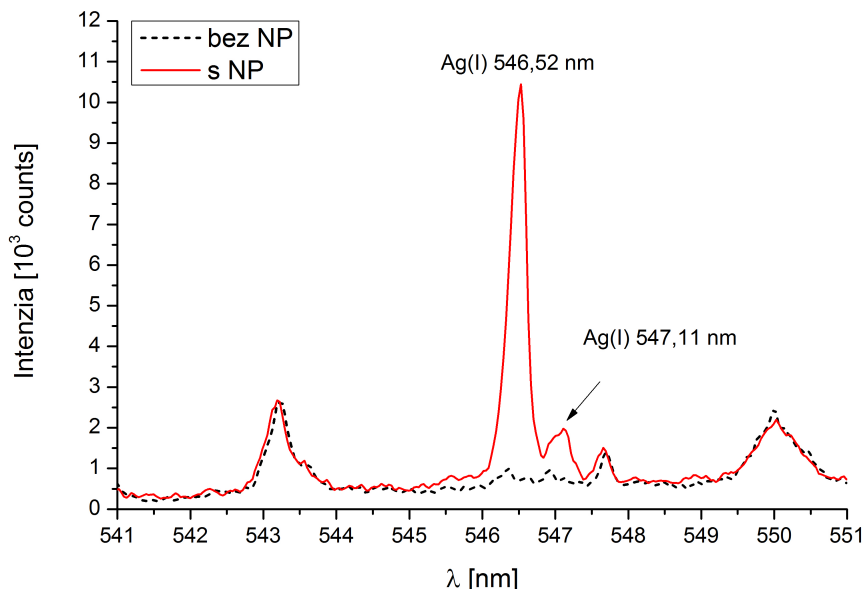
Vplyv 20nm strieborných nanočastíc na detekovanú intenzitu je zobrazený na obrázku 4.8. V časti A spektra z obr. 4.7 je zreteľné viac ako trojnásobné zvýšenie intenzity spektrálnych čiar atomárneho železa a olova.



Obr. 4.8: Časť A spektra nečisteného štandardu z obr. 4.7 so spektrálnymi čiarami atomárneho olova a železa.



V spektre sú prítomné aj spektrálne čiary striebra, ako je vidieť na obrázku 4.9 (časť C spektra z obr. 4.7): sú zreteľné výrazné spektrálne čiary striebra v spektre nečisteného štandardu s aplikovanými nanočasticami.

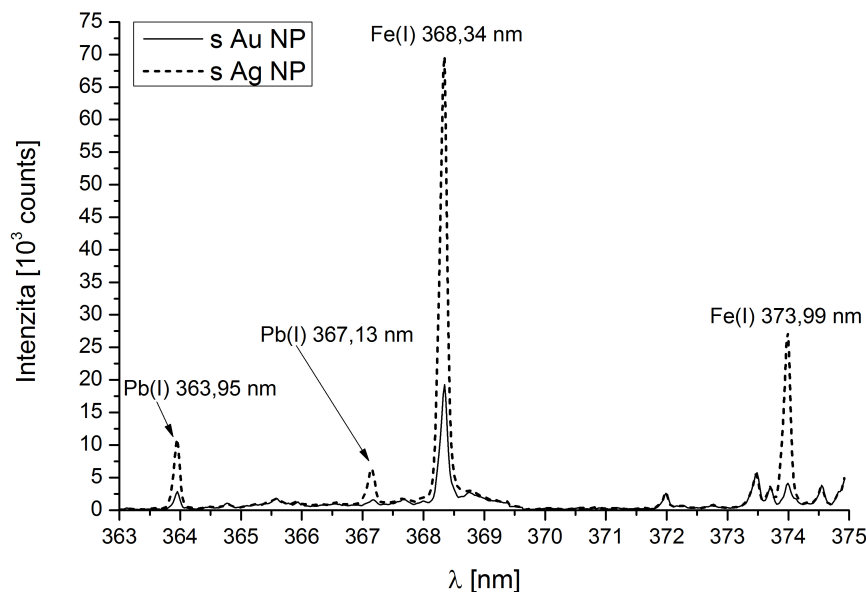


Obr. 4.9: Časť C spektra nečisteného štandardu z obr. 4.7 so spektrálnymi čiarami atómového striebra.

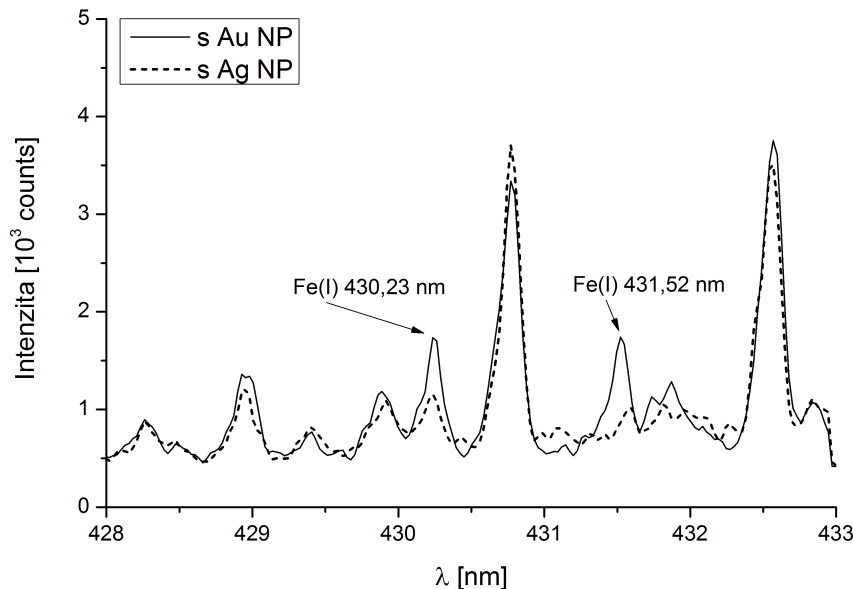
#### 4.5.2 Porovnanie vplyvu zlatých a strieborných nanočastíc na emisné spektrum

Porovnanie vplyvu rôznych typov nanočastíc poskytla analýza nečisteného štandardu s aplikovanými striebornými a zlatými nanočasticami. Rozdiely v intenzitách ich spektrálnych čiar sú zobrazené na obrázkoch 4.10 (časť A spektra z obr. 4.7) a 4.11 (časť B spektra z obr. 4.7). V spektre na obrázku 4.10 je vidieť rozdiel vo vplyvu aplikovaných zlatých a strieborných nanočastíc na intenzitu spektrálnych čiar. Na obrázku 4.11 sú viditeľné ďalšie rozdiely vo vplyvu aplikovaných zlatých a strieborných nanočastíc na intenzitu spektrálnych čiar. V tomto prípade bolo dosiahnuté väčšie zvýšenie intenzít spektrálnych čiar s aplikáciou zlatých nanočastíc.

#### 4.5. VÝSLEDKY MERANÍ A DISKUSIA



Obr. 4.10: Časť A spektra nečisteného štandardu z obr. 4.7 so spektrálnymi čiarami atomárneho olova a železa.

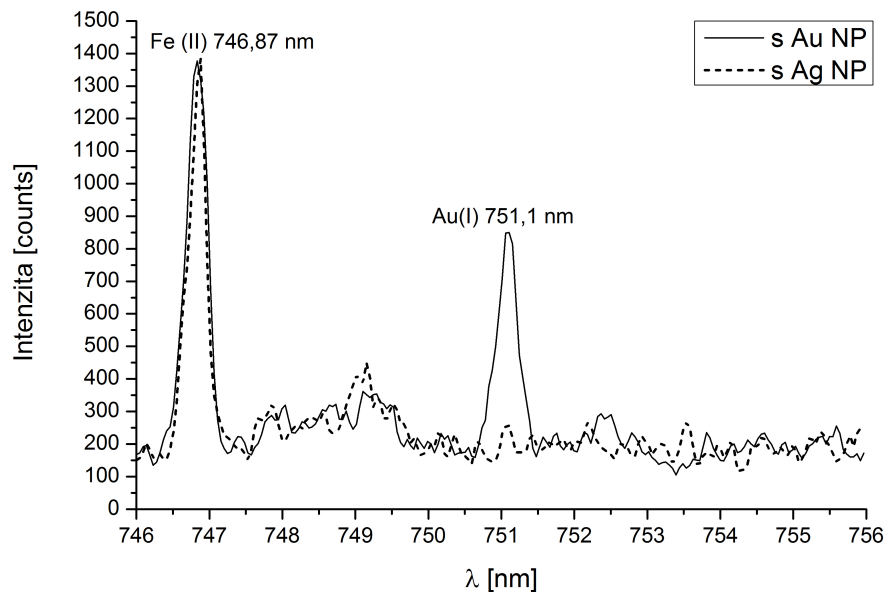


Obr. 4.11: Časť B spektra nečisteného štandardu z obr. 4.7 so spektrálnymi čiarami atomárneho železa.

Ako je vidieť v grafoch na obrázkoch 4.10 a 4.11, rôzne typy nanočastíc zosilňujú rozličné spektrálne čiary toho istého prvku.

V prípade aplikácie zlatých nanočastíc sú v emisnom spektre prítomné spektrálne čiary zlata, ako je vidieť v grafe na obrázku 4.12 (časť D spektra z obr. 4.7). Na obrázku je

zreteľná výrazná spektrálna čiara zlata v spektre nečisteného štandardu s aplikovanými zlatými nanočasticami. V tomto grafe je vidieť i spektrálnu čiaru iónového železa, na ktorú mali strieborné i zlaté nanočastice rovnaký vplyv.

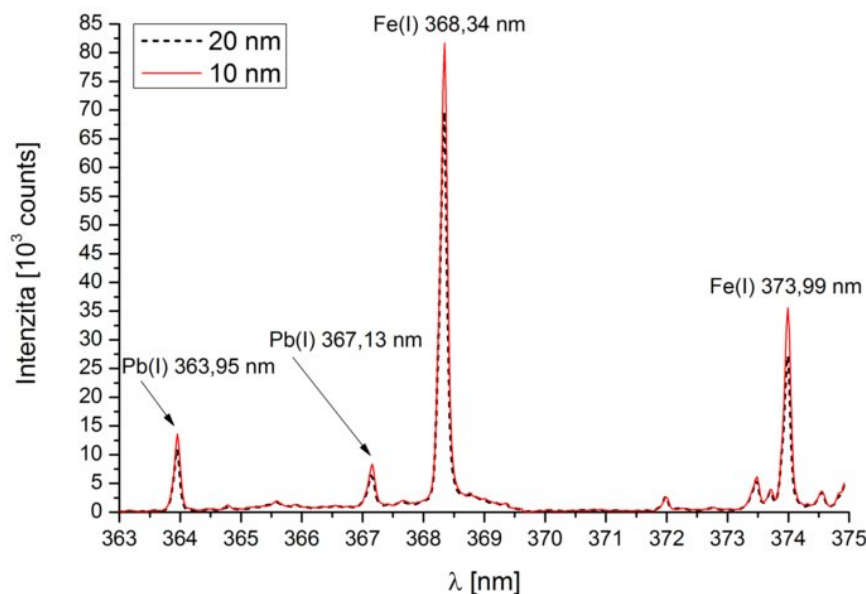


Obr. 4.12: Časť D spektra nečisteného štandardu z obr. 4.7 so spektrálnymi čiarami atomárneho zlata a iónového železa.

#### 4.5.3 Vplyv veľkosti nanočastíc na emisné spektrum

Vlastnosti nanočastíc sú ovplyvnené ich veľkosťou. Preto bola sledovaná aj závislosť kladného efektu na veľkosti aplikovaných nanočastíc. Porovnané boli spektrá nečisteného štandardu s aplikovanými striebornými nanočasticami s veľkosťou 10 a 20 nm. Reprezentatívny výsledok je na obr. 4.13 (časť A spektra z obr. 4.7), na ktorom je zreteľné zanedbateľný rozdiel zosilňujúceho efektu v prípade aplikovaných 10nm a 20nm strieborných nanočastíc.

#### 4.5. VÝSLEDKY MERANÍ A DISKUSIA



Obr. 4.13: Časť A spektra nečisteného štandardu z obr. 4.7. Porovnanie vplyvu veľkostí aplikovaných strieborných nanočastíc na ich kladný efekt.

Ako naznačuje obrázok 4.13, veľkosť aplikovaných nanočastíc nemá výrazný vplyv na kladný efekt nanočastíc.

Aplikácia nanočastíc mala kladný vplyv na intenzitu emisného spektra mosadzného štandardu a hliníkovej doštičky. Tabuľka 4.2 obsahuje najlepšie získané kladné zmeny pre tieto vzorky a charakteristický pokles intenzity spektrálnych čiar nečistenej kachličky s aplikovanými nanočasticami. V prípade nečistenej kachličky je uvedený interval charakteristického poklesu intenzity spektrálnych čiar.

Tabuľka 4.2: Zaznamenané zmeny intenzity a SNR spektrálnych čiar v jednotlivých vzorčkách. Kde nie je uvedené inak, boli použité strieborné nanočastice s veľkosťou 20 nm. Uvedené hodnoty zvýšenia intenzity i SNR sú voči hodnotám získaných bez aplikovanými nanočasticami. Cel. spekt. - charakteristická zmena intenzity pre celé emisné spektrum; Sp. čiara - spektrálna čiara.

Vzorka	Sp. čiara	Zvýšenie intenzity [%]	Zvýšenie SNR [%]
Čistený štandard	Pb(I) 722,87 nm	177	52
	Fe(I) 373,99 nm	117	19
Nečistený štandard	Pb(I) 722,87 nm	520	323
	Fe(I) 405,78 nm	401	241
Nečistený štandard s Au nanočasticami	Fe(I) 751,1 nm	422	239
Čistená Al doštička	Fe(I) 422,65 nm	203	242
	Fe(II) 769,91 nm	234	277
Nečistená Al doštička	Fe(II) 769,91 nm	24	44
Nečistená kachlička	Cel. spekt.	-26 - (-43)	-29 - (-45)

Zvýšená bola len intenzita spektrálnych čiar olova a železa. V prípade štandardu boli zosilnené iné spektrálne čiary železa ako v spektre hliníkovej doštičky. Intenzita ostatných spektrálnych čiar zostala nezmenená.

V prípade nečistenej kachličky aplikácia nanočastíc mala záporný vplyv na intenzitu emisného spektra. Došlo k poklesu intenzity spektrálnych čiar po celej šírke spektra. Podobný jav nebol pozorovaný v prípade čistenej kachličky. Jej spektrum zostalo po aplikácii nanočastíc nezmenené po aplikácii nanočastíc.

V každom spektre, ktoré bolo získané z povrchu s aplikovanými nanočasticami sa vyskytli spektrálne čiary striebra, prípadne zlata.



# Záver

Cieľom bakalárskej práce bolo štúdium zvyšovania detekčných limit metódy spektroskopie laserom indukovanej plazmy (laser-induced breakdown spectroscopy - LIBS) so zameraním na využitie nanočastíc.

Bakalárska práca je rozdelená na dve časti. Rešeršná časť sa zaoberá súčasnými možnosťami zlepšovania detekčných limit metódy LIBS. Sú v nej priblížené rozdiely metód double-pulsed LIBS (DPLIBS), Townsend effect plasma spectroscopy (TEPS), resonance enhanced LIBS (RELIBS), spark discharge LIBS (SDLIBS), flame-enhanced LIBS (FE-LIBS) a nanoparticle enhanced LIBS (NELIBS) v porovnaní s klasickou metódou LIBS. Naznačené sú aj možné mechanizmy, využiteľné pri jednotlivých metódach na zlepšenie detekčných limit. Publikované výsledky týchto metód sú zhrnuté v tabuľke 3.1 v sekcii 3.7.

Ohľadom na zvyšujúcu sa oblasť aplikácií nanočastíc sa experimentálna časť práce zameriava na využitie nanočastíc na zvyšovanie detekčných limit metódy LIBS. Je v nej experimentálne sledovaný vplyv nanočastíc na emisné spektrum získané metódou LIBS. Pri experimentoch sú skúmané 3 materiály: mosadzný štandard, hliníková doštička a glazovaná bielo-zelená kachlička. Merania sú vykonané optimalizovanými parametrami (tabuľka 4.1 v sekcii 4.4). Je porovnaná intenzita ich emisných spektier, získaných z povrchu s aplikovanými nanočasticami a bez nich. Kladná zmena intenzity spektrálnych čiar s aplikáciou nanočastíc je pozorovaná na mosadznom štandarde a hliníkovej doštičke. Až na niektoré spektrálne čiary železa a olova je intenzita nameraných spektier nezmenená, ako je vidieť na obrázku 4.8 v sekcii 4.5. V prípade nečistenej kachličky mala aplikácia nanočastíc výrazný záporný vplyv na intenzitu získaného emisného spektra. Pozorované zmeny intenzít spektrálnych čiar sú zhrnuté v tabuľke 4.2 v sekcii 4.2.

Ďalšie pozorovanie vyplýva z porovnania vplyvu zlatých a strieborných nanočastíc. Oba typy nanočastíc znásobia detekovanú intenzitu niektorých spektrálnych čiar železa, avšak pri rozličných vlnových dĺžkach (obrázky 4.10 a 4.11 v sekcii 4.2). To naznačuje, že môže dochádzať ku prechodovým efektom medzi energiovými hladinami prvkov nanočastíc a skúmaného materiálu. Overenie týchto pozorovaní avšak vyžaduje ďalšie experimenty.

Skúmaný je aj vplyv veľkosti nanočastíc na ich zosilňujúci efekt na detekovanú intenzitu spektrálnych čiar. Porovnané sú strieborné nanočastice s veľkosťou 10 a 20 nm v priemere. Z výsledkov vyplýva, že závislosť zosilňujúceho efektu nanočastíc na veľkosti je zanedbateľná (obr. 4.13 v sekcii 4.2). Pre overenie tohto pozorovania sú naplánované ďalšie experimenty s nanočasticami s veľkosťou väčšou, ako boli použité vo vykonaných experimentoch.

Aplikácia nanočastíc nemala kladný efekt na emisné spektrum všetkých troch vzoriek. Je možné preto usúdiť, že metóda NELIBS nie je všeobecným vylepšením metódy LIBS. Napriek tomu je schopná zlepšiť výsledky analýzy metódou LIBS, bez toho, aby strácala svoju rýchlosť a jednoduchosť. Dosiahnutie jej maximálneho potenciálu vyžaduje ďalšiu, rozsiahlejšiu analýzu efektu nanočastíc.





# Literatúra

- [1] BRECH, F. and CROSS, L.: Optical microemission stimulated by a ruby laser. *Appl. Spectrosc.*, 1962, vol. 16, no. 2, p. 59.
- [2] MAKER, P.D., TERHUNE, R.W. and SAVAGE, C.M.: Optical third harmonic generation. Proceedings of the 3rd International Conference on Quantum Electronics, Paris, 1964. New York: Columbia University Press, p. 1559-1576.
- [3] YOUNG, M., HERCHER, M. and WU, C.-Y.: Some characteristics of laser-induced air sparks. *J. Appl. Phys.*, 1966, vol. 37, no. 13, p. 4938-4940.
- [4] CERRAI, E. and TRUCCO, R.: On the matrix effect in laser sampled spectrochemical analysis. *Energia Nucleare*, 1968, vol. 15, no. 9, p. 581-587.
- [5] MARICH, K.W., *et al.*: Effect of matrix material on laser-induced elemental spectral emission. *Anal. Chem.*, 1970, vol. 42, no. 14, p. 1775-1779.
- [6] SCOTT, R.H. and STRASHEIM, A.: Laser induced plasmas for analytical spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, 1969, vol. 25B, p. 311-332.
- [7] TREYTL, W.J., *et al.*: Detection limits in analysis of metals in biological materials by laser microprobe optical emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 1972, vol. 44, no. 11, p. 1903-1904.
- [8] BELYAEV, E.B., GODLEVSKII, A.P. and KOPYTIN, Y.D.: Laser spectrochemical analysis of aerosols. *Sov. J. Quant. Electro.*, 1978, vol. 8, no. 12, p. 1459-1463.
- [9] BELYAEV, E. B., *et al.*: Nature of the acoustic emission during laser breakdown of gaseous disperse systems. *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 1982, vol. 8, no. 3, p. 144-145.
- [10] ADRAIN, R.S.: Some industrial uses of laser induced plasmas. Ch. 7 in *Industrial Applications of Lasers*, ed. H. Koebner, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1982, p. 135-176.
- [11] RADZIEMSKI, L.J., *et al.*: Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols. *Anal. Chem.*, 1983, vol. 55, no. 8, p. 1246-1251.
- [12] YAMAMOTO, K.Y., *et al.*: Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument. *Appl. Spectrosc.*, 1996, vol. 50, no. 2, p. 222-233.
- [13] PICHAHCHY, A.E, CREMERS, D.A. and FERRIS, M.J.: Detection of metals underwater using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, vol. 52, p. 25-39.
- [14] ANGLOS, D., COURIS, S. and FOTAKIS, C.: Laser Diagnostics of Painted Artworks: laser-induced breakdown spectroscopy in pigment identification. *Appl. Spectrosc.*, 1997, vol. 51, no. 7, p. 1025-1030.
- [15] SAMEK, O., *et al.*: Quantitative analysis of trace metal accumulation in teeth using laser-induced breakdown spectroscopy. *Appl. Phys. A*, 1999, vol 69, p. 179-182.

## LITERATÚRA

- [16] NOVOTNÝ, J., *et al.*: Implementation of an autofocus algorithm based on searching the best in-focus image into a table-top laser-induced breakdown spectroscopy setup. *Optical Engineering*, 2009, vol. 48, no. 10, p. 103604.
- [17] BABUSHOK, V.I., *et al.*: Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement. *Spectrochimica Acta Part B*, 2006, vol. 61, p. 999 – 1014.
- [18] KILLINGER, K.D., *et al.*: Enhancement of Nd:YAG LIBS emission of a remote target using a simultaneous CO<sub>2</sub> laser pulse. *Optics Express*, 2007, vol. 15, no. 20, p. 12905-12915.
- [19] GOUEGUEL, C., *et al.*: Investigation of resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminium alloys. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, vol. 25, no. 5, p. 635-644.
- [20] O. Ayed Nassef, Hani E. Elsayed-Ali. Spark discharge assisted laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, vol. 60, p. 1564 – 1572.
- [21] Weidong Zhou, *et al.*: Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge. *Optics Express*, 2010, vol. 18, no. 3, p. 2573-2578.
- [22] KEXUE, L.I., *et al.*: Signal enhancement of lead and arsenic in soil using laser ablation combined with fast electric discharge. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, vol. 65., p. 420–424.
- [23] DE GIACOMO, *et al.*: Nanoparticle-Enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy of metallic samples. *Analytical Chemistry*, 2013, vol. 85, no. 21, p. 10180–10187.
- [24] LIU, L., *et al.*: Flame-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy. *Optics Express*, 2014, vol. 22, no. 7, p. 7686-7693.
- [25] VANDENABEELE, P., *et al.*: On the definition of Raman spectroscopic detection limits for the analysis of biomarkers in solid matrices. *Planetary and Space Science*, 2012, vol. 62., no. 1, p. 48-54.
- [26] CREMERS, D.A. and RADZIEMSKI, L. J.: Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. New York (USA): John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- [27] HAHN, W., D. and OMENETTO, N.: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Applied Spectroscopy*, 2010, vol. 64, no. 12, p. 335-366.
- [28] ZALACH, J. and FRANKE, ST.: Iterative Boltzmann plot method for temperature and pressure determination in a xenon high pressure discharge lamp. *Journal of Applied Physics*, January 2013, vol. 113, no. 4.
- [29] KRUIS, F.E., FISSAN, H., PELED, A.: Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications — a review. *Journal of Aerosol Science*, 1998, vol. 29, no. 5-6, p. 511-535.

- [30] DANIEL, M.-C. and ASTRUC, D.: Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, no. 1, p. 293-346.
- [31] Nanoparticle Applications and Uses [online], c2007, [cit 2014-05-01]. Dostupné z <<http://www.understandingnano.com/nanoparticles.html>>
- [32] Nanoparticles Used in Biotechnology [online], c2014, [cit 2014-05-12]. Dostupné z <<http://biotech.about.com/od/nanotechnology/a/typesnanopart.htm>>
- [33] PASQUINI, C., *et al.*: Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2007, vol. 18, no. 3, p. 463-512.
- [34] nanoComposix [online], c2012, [cit 2014-05-14]. Dostupné z <<http://www.nanocomposix.eu/sites/default/files/Ag20.pdf>>



# Zoznam príloh

Príloha č. 1 - Datasheet skúmaného mosadzného štandardu od firmy MBH Analytical Ltd.

Príloha č. 2 - Datasheet použitých strieborných nanočastíc s veľkosťou 20 nm.

Príloha č. 3 - Datasheet použitých strieborných nanočastíc s veľkosťou 10 nm.



# Príloha č. 1

Datasheet skúmaného mosadzného štandardu od firmy MBH Analytical Ltd.

HOLLAND HOUSE • QUEENS ROAD • BARNET • EN5 4DJ • ENGLAND • TEL: 44(0) 208 441 2024 • FAX: 44(0) 208 449 0810  
E-mail: info@mbh.co.uk • Website: www.mbh.co.uk

# CERTIFICATE OF ANALYSIS

**31X 7835.3 (batch G)**

## Certified Reference Material Information

Type: LEADED BRASS (CHILL CAST)

Form and Size: Disc 40mm Diameter x 15mm Thickness

Manufactured by: Polycast Ltd

Certified and Supplied by: MBH Analytical Ltd

## Assigned Values

### Percentage element by weight

Element	Sn	Pb	Fe	Ni	Al	As	Sb	Cu
Value <sup>1</sup>	0.0912	1.274	0.299	0.282	0.384	0.098	0.104	62.10
Uncertainty <sup>2</sup>	0.0015	0.009	0.009	0.003	0.007	0.003	0.003	0.10

Element	P	Si	Bi	Se	Co	Cd	B	Zn
Value <sup>1</sup>	0.042	0.022	0.0257	0.0010	0.0053	0.0030	0.0014	35.34
Uncertainty <sup>2</sup>	0.003	0.003	0.0012	0.0002	0.0004	0.0003	0.0002	0.11

## Definitions

- <sup>1</sup> The certified values are the present best estimates of the true content for each element. Each value is a panel consensus, based on the averaged results of an interlaboratory testing programme, detailed on page 3.
- <sup>2</sup> The uncertainty values are generated from the 95% confidence interval derived from the wet analysis results, in combination with a statistical assessment of the homogeneity data, as described on page 2.

## Certified by:

MBH ANALYTICAL LIMITED \_\_\_\_\_

on 7th December 2009

C Eveleigh



## **Method of Preparation**

This reference material was produced from commercial-purity metals, and master alloys. The discs are the product of one melt poured into a sequence of multiple chill moulds with feeding systems designed to ensure sound discs. Approximately 2mm has been removed from the cast faces of the discs to minimise surface effects.

## **Sampling**

Samples for chemical analysis were taken from various positions throughout the casting process. At least 15% of all discs were selected for non-destructive homogeneity testing.

## **Homogeneity**

The discs were checked for sample and batch uniformity using an optical emission spectrometer.

Using the meaned data from each surface, standard deviation values were derived for each element as an indicator of any non-homogeneity (as determined for the specific sample size taken by the spectrometer).

## **Chemical Analysis**

Analysis was carried out on millings taken from samples representative of the product. It was performed by a panel of laboratories mostly operating within the terms of EN ISO/IEC 17025 - 2005, using documented standard reference methods and validated by appropriate reference materials.

The individual values listed overpage are the average of each analyst's results.

## **Estimation of Uncertainties**

Each element certified has been analysed by several laboratories, and 95% half-width confidence intervals ( $C_{(95\%)}$ ) for the resultant mean values have been derived by the method shown on page 3.

As a separate exercise, the degree of non-homogeneity of the batch for each element has been quantified by a programme of non-destructive application testing, described above.

The final certified uncertainty for each element has been derived by combining these two factors, using the square-root of the summed squares.

## **Traceability**

Much of the analytical work performed to assess this material has been carried out by laboratories with proven competence, as indicated by their accreditation to ISO 17025. It is an implicit requirement for this accreditation that analytical work should be performed with due traceability, via an unbroken chain of comparisons, each with stated uncertainty, to primary standards such as the mole, or to nationally- or internationally-recognised reference materials. In addition, some of the results derived as part of this testing programme have traceability to NIST standards, as part of the analytical calibration or process control.

## **Usage**

Intended use: With optical emission and X-ray fluorescence spectrometers.

Recommended method of use: Copper alloys are generally prepared by machining on a mill or a lathe. However, users are recommended to follow the calibration and sample preparation procedures specified by the relevant instrument manufacturer.

Preparation should be the same for reference materials and the samples for test.

materials A minimum of five consistent replicate analyses is recommended to provide the necessary sample size. Users are advised to check against possible bias between reference and production samples due to differences in metallurgical history, and be aware of possible inter-element effects.

## Analytical Data

### Percentage element by weight

Sample	Sn	Pb	Fe	Ni	Al	As	Sb	Cu
1	0.0878	1.241	0.280	0.274	0.364	0.0924	0.100	61.92
2	0.0899	1.257	0.286	0.277	0.366	0.0951	0.100	61.95
3	0.0912	1.262	0.288	0.279	0.379	0.0951	0.101	61.96
4	0.0912	1.263	0.290	0.280	0.380	0.0954	0.103	62.02
5	0.0918	1.264	0.297	0.280	0.384	0.0960	0.103	62.04
6	0.0921	1.277	0.299	0.280	0.385	0.0988	0.104	62.12
7	0.0922	1.280	0.300	0.281	0.385	0.0991	0.104	62.13
8	0.0922	1.280	0.302	0.281	0.386	0.103	0.104	62.22
9	0.0925	1.281	0.302	0.283	0.389	0.1032	0.105	62.23
10		1.282	0.306	0.283	0.390		0.106	62.24
11		1.288	0.308	0.285	0.391		0.108	62.24
12		1.292	0.309	0.285	0.391		0.109	
13		1.293	0.315	0.288	0.397			
14				0.292				
<b>Mean</b>	<b>0.0912</b>	<b>1.274</b>	<b>0.299</b>	<b>0.282</b>	<b>0.384</b>	<b>0.098</b>	<b>0.104</b>	<b>62.10</b>
<b>Std Dev</b>	<b>0.0015</b>	<b>0.015</b>	<b>0.010</b>	<b>0.005</b>	<b>0.010</b>	<b>0.004</b>	<b>0.003</b>	<b>0.12</b>
<b>C<sub>(95%)</sub></b>	<b>0.0012</b>	<b>0.009</b>	<b>0.006</b>	<b>0.003</b>	<b>0.006</b>	<b>0.003</b>	<b>0.002</b>	<b>0.08</b>

Sample	P	Si	Bi	Se	Co	Cd	B	Zn
1	0.0362	0.0162	0.0232	0.0006	0.0038	0.0025	0.0008	35.23
2	0.0369	0.0182	0.0235	0.0009	0.0047	0.0026	0.0010	35.25
3	0.0390	0.0193	0.024	0.0009	0.0050	0.0027	0.0011	35.25
4	0.0399	0.0194	0.0240	0.0009	0.0050	0.0029	0.0013	35.31
5	0.040	0.0199	0.0245	0.0010	0.005	0.0029	0.0013	35.38
6	0.040	0.0202	0.0252	0.0010	0.0051	0.0030	0.0015	35.41
7	0.0418	0.0205	0.0261	0.0011	0.0051	0.0030	0.0015	35.42
8	0.0427	0.0217	0.0262	0.0012	0.0052	0.0031	0.0016	35.50
9	0.044	0.0251	0.0263	0.0013	0.0052	0.0031	0.0016	
10	0.0485	0.0254	0.0263	0.0015	0.0053	0.0032	0.0016	
11	0.0486	0.0258	0.0268		0.0057	0.0033	0.0018	
12		0.0276	0.0272		0.0058	0.0034		
13			0.0275		0.0062	0.0035		
14			0.0276		0.0068			
<b>Mean</b>	<b>0.042</b>	<b>0.022</b>	<b>0.0257</b>	<b>0.0010</b>	<b>0.0053</b>	<b>0.0030</b>	<b>0.0014</b>	<b>35.34</b>
<b>Std Dev</b>	<b>0.004</b>	<b>0.004</b>	<b>0.0015</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.0007</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.10</b>
<b>C<sub>(95%)</sub></b>	<b>0.003</b>	<b>0.002</b>	<b>0.0009</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0004</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.0002</b>	<b>0.08</b>

Note: C<sub>(95%)</sub> is the 95% half-width confidence interval derived from the equation:

$$C_{(95\%)} = (t \times SD) / \sqrt{n}$$

where n is the number of available values, t is the Student's t value for n-1 degrees of freedom, and SD is the standard deviation of the test results.

## Participating Laboratories

Bodycote Materials Testing  
Sheffield Assay Office  
Universal Scientific Laboratory Pty Ltd  
0492

Institute of Iron & Steel Technology  
Reference Materials Test Centre  
Luo Yang Copper Co  
TCR Engineering Services Ltd  
Sargam Metals Pvt Ltd  
Raghavendra Spectrometallurgical Laboratory  
Institute of Non-Ferrous Metals  
Genitest, Inc  
123077  
Colonial Metals Co  
London & Scandinavian Met Co  
De Bruyn Spectroscopic Solutions Ltd  
Coleshill Laboratories Ltd

Middlesbrough, England  
Sheffield, England  
Milperra, NSW, Australia

Shanghai, China  
Shanghai, China  
Luo Yang, He Nan, China  
Mumbai, India  
Chennai, India  
Bangalore, India  
Gliwice, Poland  
Montreal, Canada  
Columbia, PA, USA  
Rotherham, England  
Johannesburg, South Africa  
Birmingham, England

UKAS accreditation 0239  
UKAS accreditation 0012  
NATA accreditation

CNAL accreditation 0783  
CNAS accreditation L1281  
CNAL accreditation 0173  
NABL accreditation 0367  
NABL accreditation 0025  
NABL accreditation 0371  
PCA accreditation AB274  
PRI accreditation

Note: to achieve the above accreditation (eg UKAS, NATA, etc), test houses must demonstrate conformity to the general requirements of EN ISO/IEC 17025.

## Analytical Methods Used

ELEMENT	RESULT No. & METHOD		
	ICP-AES	FAAS	OTHER
Tin	1, 3-5, 8	2, 6, 7	9 photometric (phenylfluorone)
Lead	2, 6, 7, 9, 10, 12, 13	1, 3, 4	5 electrogravimetric 8, 11 volumetric (EDTA)
Iron	1-3, 5, 7, 11-13	4, 6, 8-10	
Nickel	1, 2, 4-6, 8, 11, 13, 14	3, 7, 10, 12	9 volumetric (DMGo?EDTA)
Aluminium	1, 3-7, 9, 13	2, 11, 12	8, 10 photometric (chromé azurol S)
Arsenic	1-4, 6, 9	5, 8	7 photometric (turbidity)
Antimony	3-5, 7-11	1, 2, 6, 12	
Copper	10, 11	-	1, 4, 6, 7 electrogravimetric 2, 3, 5, 8, 9 volumetric (thiosulfate)
Phosphorus	3-5, 7, 8, 11	-	1, 2, 6, 9 photometric (molybdenum yellow) 10 volumetric (alkalimetric)
Silicon	1-6, 8, 10	-	7, 9, 11, 12 photometric (molybdenum blue)
Bismuth	1-3, 5, 6, 9-11, 13, 14	4, 7, 8, 12	
Selenium	1, 3-6, 8-10	7	2 ICP-MS
Cobalt	1-3, 5, 7, 8, 10, 12, 13	4, 6, 9, 11, 14	
Cadmium	1-3, 6, 7, 11-13	4, 5, 8-10	
Boron	1, 2, 4-11		3 ICP-MS
Zinc	1	2	3-8 volumetric (EDTA)

## Notes

This Certified Reference Material has been produced and certified in accordance with the requirements of ISO Guide 34-2000, ISO Guide 31-2000 and ISO Guide 35-2006, taking into account the requirements of the ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM).

The unidirectional solidification effects associated with semi-chill casting have led to the formation of inhomogeneous segregates in the rear portion of the disc. The above certification is therefore only applicable from the front face of the disc to a depth of 15mm. Material to the rear of the disc, to a depth of ~2mm, is not certified.

This material will remain stable provided adequate precautions are taken to protect it from cross-contamination, extremes of temperature and atmospheric moisture. All production records will be retained for a period of 20 years from the date of this certificate. This certification will therefore expire in December 2029, although we reserve the right to make changes as issue revisions, in the intervening period.

This material is also available in the form of chippings.

The manufacture, analysis and certification of this product were supervised by C Eveleigh, PhD, Technical Director, MBH Analytical Ltd.

The material to which this certificate of analysis refers is supplied subject to our general conditions of sale.



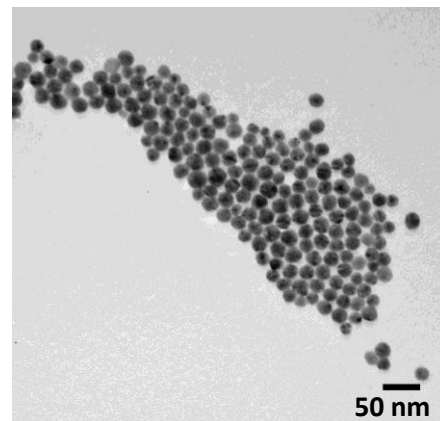
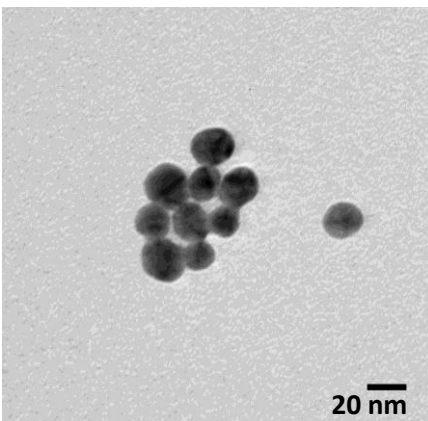
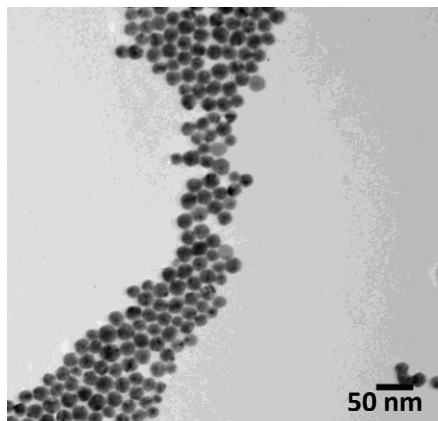
## Príloha č. 2

Datasheet použitých strieborných nanočastíc s veľkosťou 20 nm.

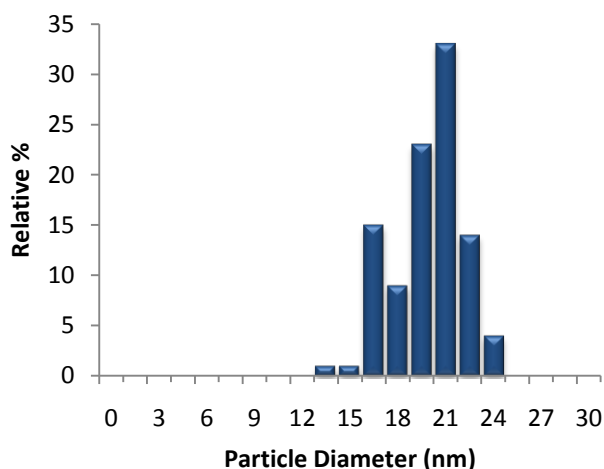
## 20nm Citrate NanoXact™ Silver

Lot Number: JME1047

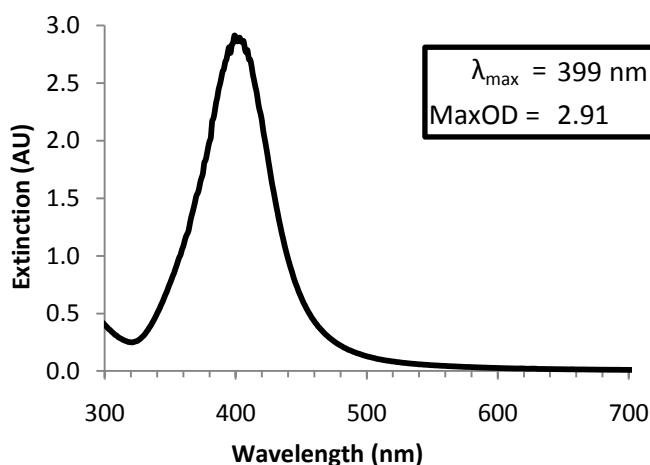
<b>Diameter (TEM):</b>	19.2 nm	<b>Hydrodynamic Diameter:</b>	n/a
<b>First Standard Deviation:</b>	2.2 nm	<b>Zeta Potential:</b>	-36.8 mV
<b>Coefficient of Variation:</b>	11.2 %	<b>pH of Solution:</b>	7.4
<b>Mass Concentration</b>	0.02 mg/mL	<b>Particle Surface</b>	Citrate
<b>Particle Concentration</b>	5.2E+11 particles/mL	<b>Solvent:</b>	Aqueous 2mM Citrate



### Size Distribution



### Optical Properties



### Characterization Instrumentation

<b>Diameter and Size Statistics:</b>	JEOL 1010 Transmission Electron Microscope
<b>Mass Concentration:</b>	Thermo Fisher X Series 2 ICP-MS
<b>Spectral Properties:</b>	Agilent 8453 UV-Visible Spectrometer
<b>Hydrodynamic Diameter/Zeta Potential:</b>	Malvern Zetasizer Nano ZS.

Storage and Handling: 4 °C away from light. DO NOT FREEZE.

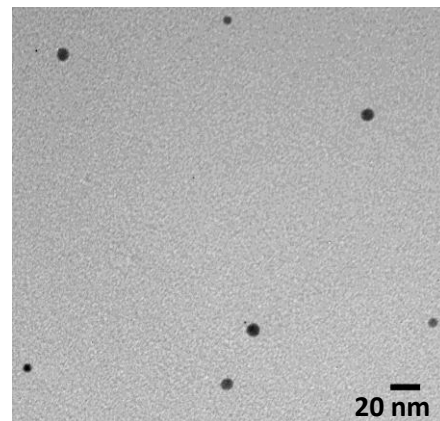
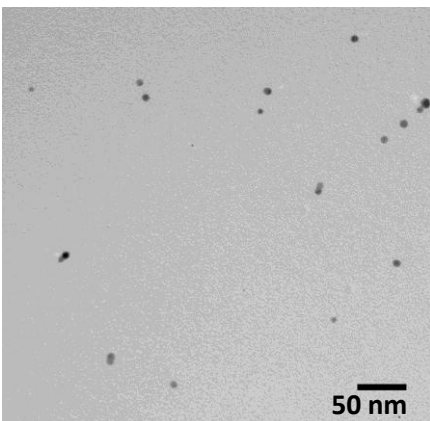
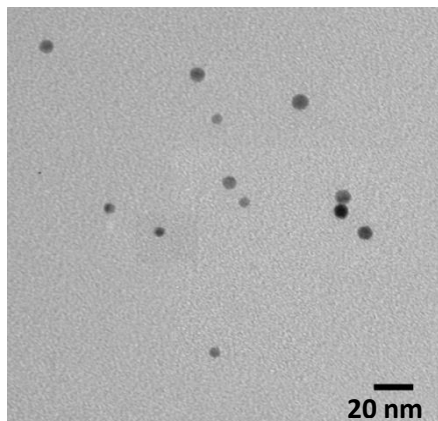
# Príloha č. 3

Datasheet použitých strieborných nanočastíc s veľkosťou 10 nm.

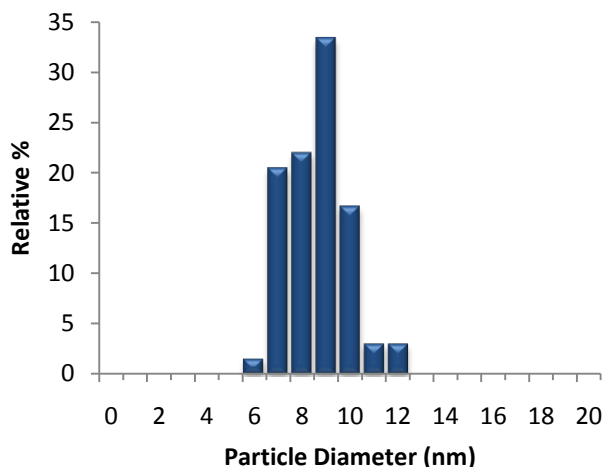
# 10nm Citrate NanoXact™ Silver

Lot Number: EAW1140

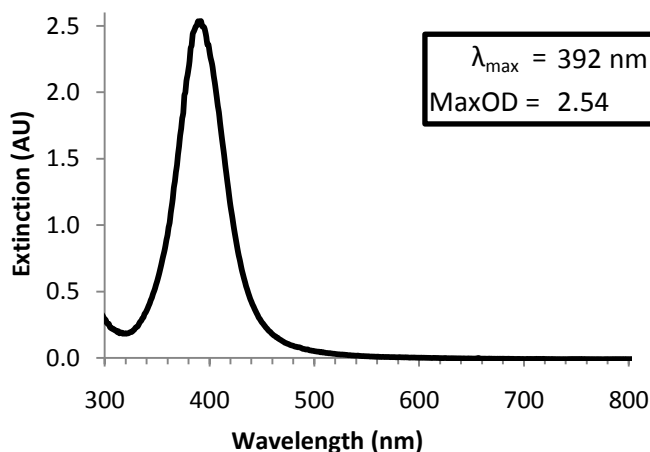
<b>Diameter (TEM):</b>	8.2 nm	<b>Hydrodynamic Diameter:</b>	N/A
<b>First Standard Deviation:</b>	1.2 nm	<b>Zeta Potential:</b>	N/A
<b>Coefficient of Variation:</b>	15.3 %	<b>pH of Solution:</b>	7.7
<b>Mass Concentration</b>	0.02 mg/mL	<b>Particle Surface</b>	Citrate
<b>Particle Concentration</b>	6.7E+12 particles/mL	<b>Solvent:</b>	Aqueous 2mM Citrate



## Size Distribution



## Optical Properties



## Characterization Instrumentation

<b>Diameter and Size Statistics:</b>	JEOL 1010 Transmission Electron Microscope
<b>Mass Concentration:</b>	Thermo Fisher X Series 2 ICP-MS
<b>Spectral Properties:</b>	Agilent 8453 UV-Visible Spectrometer
<b>Hydrodynamic Diameter/Zeta Potential:</b>	Malvern Zetasizer Nano ZS.

Storage and Handling: 4 °C away from light. DO NOT FREEZE.